

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

11256722

Basic Patent (No,Kind,Date): WO 9313242 A1 19930708 <No. of Patents: 015>

NUCLEATION ENHANCEMENT FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF
DIAMOND (English)

Patent Assignee: UNIV NORTH CAROLINA (US); UNIV NORTH CAROLINA (US)

Author (Inventor): STONER BRIAN R (US); GLASS JEFFREY T (US); HOOKE WILLIAM
M (US); WILLIAMS BRADLEY EARL (US)

Designated States : (National) AT; AU; BB; BG; BR; CA; CH; CS; DE; DK; ES
; FI; GB; HU; JP; KP; KR; LK; LU; MG; MN; MW; NL; NO; NZ; PL; PT; RO;
RU; SD; SE; UA (Regional) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR; GB; GR; IE; IT;
LU; MC; NL; PT; SE; BF; BJ; CF; CG; CI; CM; GA; GN; ML; MR; SN; TD; TG

Filing Details: WO 130000 With international search report; Before
expiration of time limit for amending the claims and to be republished in
the event of the receipt of the amendments

IPC: *C23C-016/26;

CA Abstract No: 119(16)170882G

Derwent WPI Acc No: C 93-227353

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
AU 9334169	A1	19930728	AU 9334169	A	19921218
AU 665054	B2	19951214	AU 9334169	A	19921218
DE 69208480	C0	19960328	DE 69208480	A	19921218
DE 69208480	T2	19961114	DE 69208480	A	19921218
EP 617741	A1	19941005	EP 93902685	A	19921218
EP 617741	B1	19960221	EP 93902685	A	19921218
JP 2648394	B2	19970827	JP 92511829	A	19921218
✓ JP 7506799	T2	19950727	JP 92511829	A	19921218
KR 170441	B1	19990218	KR 9472162	A	19940620
US 5397428	A	19950314	US 937481	A	19920828
US 5420443	A	19950530	US 35643	A	19930323
US 5458733	A	19951017	US 223521	A	19940405
US 5562769	A	19961008	US 394649	A	19950222
US 5580380	A	19961203	US 380079	A	19950130
WO 9313242	A1	19930708	WO 92US11091	A	19921218 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

WO 92US11091 A 19921218
US 811425 A 19911220
US 937481 A 19920828
WO 92US11091 W 19921218
US 811425 A2 19911220
US 35643 A 19930323
US 937481 A2 19920828
US 811425 B2 19911220
US 223521 A 19940405
US 394649 A 19950222
US 35643 A3 19930323
US 380079 A 19950130

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009533812

WPI Acc No: 1993-227353/199328

Related WPI Acc No: 1995-206375; 1995-365698; 1996-464051; 1997-033467

XRAM Acc No: C93-101313

XRPX Acc No: N93-174435

Pretreatment of a substrate for diamond film growth - by arranging a diamond film adjacent the substrate, biasing the film and exposing film and substrate to a carbon-contg. plasma

Patent Assignee: UNIV NORTH CAROLINA (UYNC-N); UNIV NORTH CAROLINA STATE (UYNC-N)

Inventor: GLASS J T; HOOKE W M; STONER B R; WILLIAMS B E

Number of Countries: 040 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9313242	A1	19930708	WO 92US11091	A	19921218	199328 B
AU 9334169	A	19930728	AU 9334169	A	19921218	199347
EP 617741	A1	19941005	WO 92US11091	A	19921218	199438
			EP 93902685	A	19921218	
US 5397428	A	19950314	US 91811425	A	19911220	199516
			US 92937481	A	19920828	
JP 7506799	W	19950727	WO 92US11091	A	19921218	199538
			JP 93511829	A	19921218	
AU 665054	B	19951214	AU 9334169	A	19921218	199606
EP 617741	B1	19960221	WO 92US11091	A	19921218	199612
			EP 93902685	A	19921218	
DE 69208480	E	19960328	DE 608480	A	19921218	199618
			WO 92US11091	A	19921218	
			EP 93902685	A	19921218	
JP 2648394	B2	19970827	WO 92US11091	A	19921218	199739
			JP 93511829	A	19921218	
KR 170441	B1	19990218	WO 92US11091	A	19921218	200040
			KR 94702162	A	19940620	

Priority Applications (No Type Date): US 92937481 A 19920828; US 91811425 A 19911220

Cited Patents: EP 157212; EP 297845; EP 32788; EP 413394; GB 2240114

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 9313242	A1	E	88	C23C-016/26	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): AT AU BB BG BR CA CH CS DE DK ES FI GB HU JP KP KR LK LU MG MN MW NL NO NZ PL PT RO RU SD SE UA

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE

AU 9334169	A			C23C-016/26	Based on patent WO 9313242
------------	---	--	--	-------------	----------------------------

EP 617741	A1	E		C23C-016/26	Based on patent WO 9313242
-----------	----	---	--	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): DE FR GB

US 5397428	A			48 C30B-029/00	CIP of application US 91811425
------------	---	--	--	----------------	--------------------------------

JP 7506799	W			30 C30B-029/04	Based on patent WO 9313242
------------	---	--	--	----------------	----------------------------

AU 665054	B			C23C-016/26	Previous Publ. patent AU 9334169
-----------	---	--	--	-------------	----------------------------------

EP 617741	B1 E	58 C23C-016/26	Based on patent WO 9313242
			Based on patent WO 9313242
Designated States (Regional): DE FR GB			
DE 69208480	E	C23C-016/26	Based on patent EP 617741
			Based on patent WO 9313242
JP 2648394	B2	29 C30B-029/04	Previous Publ. patent JP 7506799
			Based on patent WO 9313242
KR 170441	B1	C23C-016/26	

Abstract (Basic): WO 9313242 A

Substrate is pretreated by providing a diamond film adjacent the substrate; and biasing the film while exposing film and substrate to a C-contg. plasma to form a high diamond nucleation density on the substrate. The substrate may also be biased during the process.

More specifically, the film is formed on a portion of the substrate holder and a biasing voltage is applied to the holder.

Specifically, the substrate holder is biased at a peak voltage of not below -250V. The substrate and film are exposed to a C-contg. plasma for 1-2 hrs., the plasma contains not more than 0.3 at.% C, pref. derived from CH₄. The reflectivity of the substrate is monitored to indicate the start of film growth. The pressure is 1-100 torr and the substrate temp. is 350-1000 deg.C.

USE/ADVANTAGE - In growth of heteroepitaxial or textured diamond films for electronic applications. High quality diamond films can be grown in situ, with in situ monitoring in a vacuum plasma CVD chamber

Dwg.0/0

Title Terms: PRETREATMENT; SUBSTRATE; DIAMOND; FILM; GROWTH; ARRANGE; DIAMOND; FILM; ADJACENT; SUBSTRATE; BIAS; FILM; EXPOSE; FILM; SUBSTRATE; CARBON; CONTAIN; PLASMA

Derwent Class: E36; L02; L03; U11

International Patent Class (Main): C23C-016/26; C30B-029/00; C30B-029/04

International Patent Class (Additional): C23C-016/02; C23C-016/44;

C23C-016/50; C30B-025/10

File Segment: CPI; EPI

特表平7-506799

第3部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)7月27日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
C 3 0 B 29/04	Q	8216-4G	
C 2 3 C 16/26		7516-4K	
16/50		7516-4K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平5-511829
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)12月18日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)6月20日
 (86) 国際出願番号 PCT/US92/11091
 (87) 国際公開番号 WO93/13242
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)7月8日
 (31) 優先権主張番号 811, 425
 (32) 優先日 1991年12月20日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 937, 481
 (32) 優先日 1992年8月28日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ノースカロライナ ステート ユニバーシ
 ティ
 アメリカ合衆国, 27695-7003, ノースカ
 ロライナ州, ローリ, キャンパスボックス
 7003, ホラディホール, 103
 (71) 出願人 ザ ユニバーシティ オブ ノースカロラ
 イナ アト チャペルヒル
 アメリカ合衆国, 27599-4100, ノースカ
 ロライナ州, チャペルヒル, キャンパスボ
 ックス4100, バイナムホール, 300 オフ
 イスオブリサーチサービシズ
 (74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイアモンドの化学的気相成長のための結晶核生成の強化

(57) 【要約】

ダイアモンド膜と基板とを炭素含有プラズマにさらし
 ながら前記基板の近傍の前記ダイアモンド膜に電氣的バ
 イアスを印加することにより前記基板を前処理してダイ
 アモンドの結晶核生成を強化するための方法と装置。バ
 イアス印加前処理は約1時間から2時間の範囲で維持さ
 れ高密度ダイアモンド結晶核生成を達成する。一方、バ
 イアス印加はダイアモンド膜の形成が基板表面の反射率
 の変化により示されるまで続けてもよい。バイアス印加
 前処理は、 β -炭化シリコンのようなダイアモンドと相
 対的に近い格子整合性を有する材料からなる表面膜を有
 する基板上にヘテロエピタキシャルに結晶核を生成する
 ために使用することができる。装置は基板の表面を監視
 するレーザー反射干渉計を含む。レーザー反射干渉計は
 ダイアモンド膜の成長を監視し、コントローラと共同し
 てダイアモンド成長プロセスの間の処理パラメーターを
 制御する。

請求の範囲

1. ダイアモンド膜の成長のための基板を前処理する方法であって、
基板に隣接してダイアモンド膜を配置するステップと、及び
前記基板と前記ダイアモンド膜を炭素含有プラズマにさらしながら前記ダイア
モンド膜に電氣的にバイアスを印加し、それにより前記基板上に高密度ダイアモ
ンド結晶膜を生成させるステップと
を有する方法。
2. 前記基板とバイアス印加されたダイアモンド膜とを炭素含有プラズマ中にさ
らしながら前記基板に電氣的バイアスを印加するステップをさらに有する請求項
1に記載の方法。
3. 前記基板は基板ホルダーに位置決めされ、前記基板に隣接してダイアモンド
膜を配置する前記ステップは、前記基板ホルダーの所定の部分に前記ダイアモ
ンド膜を形成するステップを有する請求項1に記載の方法。
4. 前記ダイアモンド膜に電氣的バイアスを印加する前記ステップは、前記基板
ホルダーに電氣的バイアスを印加するステップを有する請求項3に記載の方法。
5. 前記基板ホルダーに電氣的バイアスを印加する前記ステップは、グラウンド電
位に関して負で絶対ピーク値が約250ボルト以上のバイアス値で前記基板ホル
ダーに電氣的バイアスを印加するステップを有する請求項4に記載の方法。
6. 前記基板と前記ダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマにさらす前記ステッ
プは、前記基板と前記ダイアモンド膜を約1時間から2時間の範囲で前記炭素含
有プラズマ中にさらすステップを有する請求項5に記載の方法。
7. 前記基板と前記ダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマにさらす前記ステッ
プは、前記基板と前記ダイアモンド膜を約0.3原子%以下の原子%の炭素を含
む前記炭素含有プラズマにさらすステップを有する請求項1に記載の方法。
8. 前記基板と前記ダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマにさらす前記ステッ
プは、前記基板と前記ダイアモンド膜を約5重量%以下の重量%のメタンを含む
前記メタンガス混合プラズマにさらすステップを有する請求項7に記載の方法。
9. 前記基板の反射率を監視し、前記基板上でのダイアモンド膜の成長の開始を
示す前記基板の反射率の変化に対応して前記電氣的バイアスの印加を遮断するス

18. 前記基板表面と前記ダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマにさらす前
記ステップは、前記基板表面と前記ダイアモンド膜を約0.5時間以下の時間、
前記炭素含有プラズマにさらすステップを有する請求項17に記載の方法。
19. 前記基板表面を前処理する前記ステップは、体積可能な室内で行われ、
前記基板表面を形成する前記ステップは、前記処理可能な室内でそのまま前記基
板表面を堆積するステップを有する請求項18に記載の方法。
20. 前記基板表面と前記ダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマにさらす前
記ステップは、前記基板表面と前記ダイアモンド膜を約0.3原子%以下の原
子%の炭素を含む前記炭素含有プラズマにさらすステップを有する請求項12記
載の方法。
21. 前記基板表面と前記ダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマにさらす前
記ステップは、前記基板表面と前記ダイアモンド膜を約5重量%以下の重量%
のメタンを含む前記メタンガス混合プラズマにさらすステップを有する請求項2
0に記載の方法。
22. 前記基板表面の反射率を監視し、前記基板表面でのダイアモンド膜
の成長の開始を示す前記基板表面の反射率の変化に対応して前記電氣的バイ
アスの印加を遮断するステップをさらに有する請求項12に記載の方法。
23. 前記炭素含有プラズマの圧力を約1torrから100torrの範囲に
維持するステップをさらに有する請求項12に記載の方法。
24. 前記基板表面と前記ダイアモンド膜の温度を約350℃から1000℃
の範囲に維持するステップをさらに有する請求項12に記載の方法。
25. 前記基板表面を研磨し、研磨による損傷を除去するため前記研磨膜を酸化し、
前記膜から酸化物を除いて前記前処理ステップのため前記表面膜を得るステッ
プをさらに有する請求項12に記載の方法。
26. 前記膜の成長にダイアモンド膜を形成する方法であって、
前記膜面仕上げ基板に隣接して第一のダイアモンド膜を得るステップと、前
記膜面仕上げ基板と前記第一のダイアモンド膜を炭素含有プラズマにさらなが
ら前記第一のダイアモンド膜に電氣的にバイアスを印加することにより前記膜面
仕上げ基板を前処理するステップと、及び

ステップをさらに有する請求項12記載の方法。

10. 前記炭素含有プラズマの圧力を約1torrから100torrの範囲に
維持するステップをさらに有する請求項12記載の方法。
11. 前記基板と前記ダイアモンド膜の温度を約350℃から1000℃の範囲
に維持するステップをさらに有する請求項12記載の方法。
12. ヘテロエピタキシャルダイアモンド膜の成長のための基板を前処理する方
法であって、
ダイアモンドと比較的に近い格子整合性を有する非ダイアモンド材料の基板上に
点面膜を形成するステップと、
前記基板表面に隣接してダイアモンド膜を得るステップと、及び
前記基板表面と前記ダイアモンド膜を炭素含有プラズマにさらしながら前記
ダイアモンド膜に電氣的にバイアスを印加することにより前記基板表面を前処
理するステップと
を有する方法。
13. 前記基板の非ダイアモンド材料は、高融点金属、それらの炭化物、立方晶
型炭化ボロン、 α -炭化シリコン、 β -炭化シリコン、銅及びニッケルからなる
群から選択される請求項12に記載の方法。
14. 前記基板表面とバイアス印加された前記ダイアモンド膜とを前記炭素含
有プラズマ中にさらしながら前記基板表面に電氣的バイアスを印加するステッ
プをさらに有する請求項13に記載の方法。
15. 前記基板は基板ホルダーに位置決めされ、前記基板表面に隣接してダイ
アモンド膜を得る前記ステップは、前記基板ホルダーの所定の部分に前記ダイ
アモンド膜を形成するステップを有する請求項12に記載の方法。
16. 前記ダイアモンド膜に電氣的バイアスを印加する前記ステップは、前記基
板ホルダーに電氣的バイアスを印加するステップを有する請求項15に記載の方
法。
17. 前記基板ホルダーに電氣的バイアスを印加する前記ステップは、グラウンド
電位に関して負で絶対ピーク値が約250ボルト以上のバイアス値で前記基板ホ
ルダーに電氣的バイアスを印加するステップを具備する請求項16に記載の方法。

レーザー反射干渉計により第二のダイアモンド膜の相対的に滑らかな成長表面
を監視しながら、前記前処理された膜面仕上げ基板上に前記第二のダイアモンド
膜を成長させるステップと
を有する方法。

27. 前記膜面仕上げ基板とバイアス印加された前記第一のダイアモンド膜とを
炭素含有プラズマ中にさらしながら前記膜面仕上げ基板に電氣的バイアスを印加
するステップをさらに有する請求項26に記載の方法。
28. 前記膜面仕上げ基板は基板ホルダー上に位置決めされ、前記膜面仕上げ基
板に隣接して前記第一のダイアモンド膜を得る前記ステップは、前記基板ホル
ダーの所定の部分に前記第一のダイアモンド膜を形成するステップを有する請求項
26に記載の方法。
29. 前記第一のダイアモンド膜に電氣的バイアスを印加する前記ステップは、
前記基板ホルダーに電氣的バイアスを印加するステップを有する請求項28に記
載の方法。
30. 前記基板ホルダーに電氣的バイアスを印加する前記ステップは、グラウンド
電位に関して負で絶対ピーク値が約250ボルト以上のバイアス値で前記基板ホ
ルダーに電氣的バイアスを印加するステップを有する請求項29に記載の方法。
31. 前記膜面仕上げ基板と前記第一のダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマ
にさらす前記ステップは、前記膜面仕上げ基板と前記第一のダイアモンド膜を約
0.3原子%以下の原子%の炭素を含む前記炭素含有プラズマにさらすステッ
プを有する請求項26に記載の方法。
32. 前記膜面仕上げ基板と前記第一のダイアモンド膜を前記炭素含有プラズマ
にさらす前記ステップは、前記膜面仕上げ基板と前記第一のダイアモンド膜を約
5重量%以下の重量%のメタンを含む前記メタンガス混合プラズマにさらすステ
ップを有する請求項31に記載の方法。
33. 前記前処理された膜面仕上げ基板上に前記第二のダイアモンド膜を成長さ
せる前記ステップは、化学的気相成長により前記第二のダイアモンド膜を成長さ
せるステップを有し、レーザー反射干渉計により前記第二のダイアモンド膜の相
対的に滑らかな成長表面を監視することに対応して前記化学的気相成長を制御し

て、前記第二のダイヤモンド膜の望ましい成長速度と望ましい品質の少なくとも一つを達成するステップをさらに有する請求項26記載の方法。

34. 前記前処理ステップの前にレーザー反射干渉計により前記基板の表面を監視し、前記第二のダイヤモンド膜の成長の開始を示す前記基板の反射率の変化に応じて前記電氣的バイアスの印加を遮断するステップをさらに具備する請求項26記載の方法。

35. 前記炭素含有プラズマの圧力を約1 torrから100 torrの範囲に維持するステップをさらに有する請求項26記載の方法。

36. 前記鏡面仕上げ基板と前記第一のダイヤモンド膜の温度を約350℃から1000℃の範囲に維持するステップをさらに有する請求項26記載の方法。

37. ダイヤモンド膜の成長のための基板を前記処理するための装置であって、

- 前記可変電圧、
- 前記基板ホルダー内に置かれる基板ホルダーと、
- 前記基板ホルダーの所定の部分に形成されたダイヤモンド膜と、
- 前記基板ホルダーに電氣的に接続され、前記基板ホルダーに電氣的バイアスを印加するバイアス手段と、及び
- 前記基板ホルダーに隣接して炭素含有プラズマを発生する手段とを有する装置。

38. 前記基板ホルダーと対向して置かれ、レーザービームを前記基板に導き、それから反射されたビームを受信するレーザー反射干渉計をさらに有する請求項37記載の装置。

39. 前記プラズマを発生する手段と前記レーザー反射干渉計とに動作的に接続され、前記レーザー反射干渉計に対応して前記プラズマを発生する手段を制御するコントローラをさらに有する請求項38記載の装置。

40. 前記コントローラは、前記バイアス手段に接続され、前記基板の反射率の変化に応じて前記電氣的バイアスの印加を遮断する手段を有する請求項39記載の装置。

41. 前記基板上へのダイヤモンド膜の成長のための高密度ダイヤモンド結晶膜を生成させるために、その上に位置決めされた基板の前処理を行うための基板ホルダーであって、

ルダであって、

- 導電性材料からなる基板プラットフォームと、及び
- 前記基板プラットフォームの所定の部分上のダイヤモンド膜とを有する基板ホルダー。

42. 前記ダイヤモンド膜は多結晶ダイヤモンドである請求項41記載の基板ホルダー。

43. 前記ダイヤモンド膜は、それを介して垂直に延びる開口部を有し、前記開口部は予め決められた断面形状を有し、その中に対応する断面形状を有する基板を受け付ける請求項41記載の装置。

44. 前記基板プラットフォームはモリブデンからなる請求項41記載の基板ホルダー。

45. 前記基板プラットフォームに隣接して位置する電氣的ヒーターをさらに有する請求項41記載の基板ホルダー。

明 細 書 発明の名称

ダイヤモンドの化学的気相成長のための結晶膜生成の強化

発明の分野

本発明は化学的気相成長(CVD)の分野に関し、特にプラズマCVDによりダイヤモンド膜を成長させるための結晶膜生成の強化のための方法と装置に関する。

発明の背景

大きなエネルギーバンドギャップをもつと共に、他にも特別な物理的性質を有するため、ダイヤモンドは耐摩耗工場のコーティング、可視領域と赤外線領域の光の透過のための光学的窓、用途性及び特に高温用の電子デバイスを含む多くの工業上の応用分野で望ましい材料と考えられている。ダイヤモンドは、多くの民間、軍用、宇宙の技術の分野で潜在的応用分野を有する高品質で耐放射線性のある高温下導体として使用される可能性がある。このようにして、これら及び他の応用分野でダイヤモンド膜を合成する技術を見出し改善することは極めて興味あることである。

ダイヤモンド膜を形成する技術について種々の技術が提案されている。例えば、オカモト(Okamoto)らに付与された米国特許番号4,915,977は炭素カソード電極でのアーク放電により基板上に炭素を蒸着し、基板の回りにプラズマグロー放電を形成するように基板に負のバイアス電圧を印加することによりダイヤモンド膜を形成することを提案している。シンフ(Singh)らに付与された米国特許番号4,830,702は、ダイヤモンド膜を形成するための中空のカソードプラズマを使用する方法と装置を提案している。残念ながら、ダイヤモンド膜を形成するためのそのような電氣的放電方法は高品質のダイヤモンド膜又は膜の生成にしばしば失敗した。

マイクロウェーブプラズマ強化CVDがまたダイヤモンド膜の形成のために使用されてきた。加えて、シリコン基板又は他の基板上でのダイヤモンドの結晶膜の生成を強化し、引き続いて従来の成長プロセスによりダイヤモンド膜を成長させる技術が開発された。例えば、基板上のダイヤモンド結晶膜生成密度が、従来の

のCVD成長室にそれを入れる前に基板を単に磨き、擦れさせることによりいくらかのオーダーの大きさを増加させることができることがよく知られている。成長したダイヤモンド粒子のサイズと密度をその磨きのサイズと密度により多少制御することができるが、各ダイヤモンド粒子はランダムな方向に成長している。加えて、ダイヤモンド結晶膜の最大密度は一般に約 $10^9/\text{cm}^2$ 未満に制限されている。

他の試みがエアーク吹き付けにより基板にダイヤモンド粉末を吹き付け、又は基板表面を超音波的に磨き付けるというような結晶膜生成プロセスをより効果的に行うためになされてきた。ジャンセン(Jansen)らに付与された米国特許番号4,925,701では結晶膜生成を強化するためにダイヤモンド粉末で基板に磨きを生じさせることを提案している。残念ながら、これらの種類の前処理技術はプラズマCVD反応室の外で行う必要がある。

磨き付け磨き付け技術は、またダイヤモンドの成長速度をその位置で監視することができるよう十分に滑らかな表面を作ることに失敗していた。従って、断面走査電子顕微鏡又はプロファイルメトリーのような外部分析が一般に使用されていた。そのような外部分析では処理パラメーターをダイヤモンド成長プロセスの間に制御することはできない。

ユーゴー(Yogo)らによる「プラズマCVD中の電界によるダイヤモンド結晶膜の生成」という題の文獻(Applied Physics Letter, 58 (10) pp. 1036-1038, March 11, 1991)は、従来のダイヤモンドCVD成長プロセスに先立ちシリコン鏡面基板上にダイヤモンド結晶膜を予め増殖することを提案している。供給ガス中の高いメタン分圧(即ち、少なくとも5%)と、ちょうど数分間基板上にグラッド電位に関して-70Vの電圧をバイアスすることとをユーゴーが開示している。

ユーゴーの文獻はまたバイアス印加電圧と混合ガスのメタン成分量との間のバランスが選ばなければならないということを提案している。ユーゴーの文獻の著者は、高電圧によりイオンを過剰に加速すると新たに形成されたダイヤモンド結晶膜を破壊することを理論化している。ユーゴーは、新たに形成されたダイヤモンド結晶膜の再増殖が、バイアス電圧を低く保ってイオン衝撃を緩和すること

により抑制されるべきであることを示唆している。このように、低いバイアス電圧をオフセットするために、メタン百分率により決定される飽和に対する炭素の量を増加するべきである。ユーゴーは、ダイヤモンド結晶成長が5%以下のメタン含有ガスでは発生せず、高密度結晶性が10%以上のメタンを含む時だけ発生したと報告していた。加えて、バイアス電圧の絶対値がグラウンド電位に關して-200V以下に維持され、高エネルギー衝撃イオンから汚染を避けた。前処理の全体の時間は2分から15分に制限されている。

電子デバイスを作製する半導体材料としてダイヤモンドを完全に利用するためには、基板の比較的大面積に單結晶ダイヤモンド薄膜を作ることが必要である。ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長は報告されている。しかしながら、プロセスの経済性に見合うのに十分なサイズのダイヤモンド基板は現在のところ無い。例えば、ダイヤモンド電子デバイスの経済的な製作を実現するためには、複数の局所的にヘテロエピタキシャルなダイヤモンド領域を有するヘテロエピタキシャル又はテクスチャ処理のダイヤモンド膜の成長が重要なゴールとなる。

立方晶型の窒化ボロン(c-BN)、ニッケル及びシリコン上へのヘテロエピタキシャル成長又はテクスチャ成長が報告されている。c-BNはその極めて近い格子整合性と高表面エネルギーのため、ダイヤモンド用のヘテロエピタキシャル基板として有用であることが暗示されている。しかしながら、現在のところ大きな単結晶の形でc-BNを成長させることは困難である。最近、ニッケル上にダイヤモンドを局所的にエピタキシャル成長させることが魅力的であることが報告されている。ニッケルは炭化水素のsp³結合構造への分解についての触媒的性質がダイヤモンド成長と結晶核生成の間にグラファイトの形成を抑制することを困難にしているが、ダイヤモンドと近似した格子整合性をもっている。更に、ニッケルによく接着するダイヤモンド膜を得ることは困難である。

ジェング(Jeng)らによる文献(Applied Physics Letters, 56, (20), p. 1958, (1990))は、半結晶質炭化シリコンの表面置換膜を有するシリコン基板上のダイヤモンドの制限されたテクスチャリングを報告している。β-SiC(a=4.36Å)とダイヤモンド(a=3.57Å)の間の格子整合性はそれほど魅力的ではないが、しかしながら、β-SiCは24%の格子不一致にかかわらず

本発明の電氣的にバイアスを印加するステップは、基板ホルダーに電氣的にバイアスを印加し、従って基板ホルダー上のダイヤモンド膜にバイアスを印加することにより達成されることが望ましい。基板はまた、基板ホルダー上にあるので、ダイヤモンド膜と共に同時に電氣的にバイアスが印加される。基板ホルダーはダイヤモンド膜と基板が約0.3原子%より多くない原子%の炭素を含有する炭素含有プラズマにさらされている間に、グラウンド電位に關して約-250Vより少ないピーク値でバイアスされることが望ましい。基板に供給される電氣的なバイアスは、電氣的なバイアスの波形の少なくとも一周期が約-250Vより少ない周波数、純粋なDC、パルス化DC、交流(AC 50または60Hz)、あるいは高周波(RF)のいずれでもよい。

プラズマ混合ガスは約5重量%より多くないメタンを含むことが望ましく、約2重量%より多くないメタンを含むことがより望ましい。ダイヤモンドはこのようにして前処理された基板上に従来のプラズマ強化CVDあるいは他の従来のCVDプロセスにより堆積される。

約-250Vの電氣的なバイアスを用いるとき高密度ダイヤモンド結晶核生成を達成するためには、基板の前処理が約1時間から2時間の範囲で行われることが望ましいことを見いだした。ダイヤモンド膜が前処理された基板上に成長させられるとき、基板の電氣的なバイアス印加は遮断されることが望ましく、基板はグラウンド電位に關して電氣的に浮遊状態にあること、あるいはグラウンド電位されていることが好まれる。ダイヤモンド成長の間の電氣的なバイアス印加は品質の低いダイヤモンド膜を作ると見いだされた。

本発明の1つの観点では、基板への電氣的なバイアス印加が遮断される時を決定するために、基板表面の反射率が前処理の間に監視される。反射率が変化するとき、このようにして前処理された基板へのダイヤモンドの成長の開始を示して、電氣的なバイアス印加は遮断されることが望ましい。

前処理の間、ガス圧力は約1 torrから100 torrに、望ましくは約15 torrに維持され、基板は約350°Cから1000°Cに、望ましくは約650°Cに加熱される。加えて、基板は前処理の間のプラズマ中に浸され、ダイヤモンド膜の成長の間のプラズマから空間的に離された関係で再配置されてもよい。

Si上にエピタキシャルに成長する。

このようにして、ダイヤモンドの多くの魅力的な性質の長所を取り出すために高品質のダイヤモンド膜を形成するという要求がまだ存在する。加えて、多くの電子的応用分野のためにヘテロエピタキシャル又はテクスチャ処理されたダイヤモンド膜を改善する必要性が存在する。

発明の概要

前記事項を背景として、本発明の目的は基板上に高品質のダイヤモンド膜を形成するために基板上に高密度ダイヤモンド結晶核を生成するための方法と装置を提供することである。

本発明の更に目的は真空プラズマCVD室内でその位置でなされることのできる基板上のダイヤモンド膜を形成するために高密度ダイヤモンド結晶核生成のための方法と装置を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、基板上にダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長させるために基板上に高密度ダイヤモンド結晶核生成を行うための方法と装置を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、基板上にダイヤモンド膜の成長をその場で監視することのできる方法と装置を提供することである。

本発明のこれら及び他の目的、効果及び特徴は基板に隣接するダイヤモンド膜を提供し、ダイヤモンド膜に電氣的にバイアスを印加し、基板と前記バイアスが印加された膜とを炭素含有プラズマにさらすことにより基板を前処理するための方法と装置により提供される。好ましくは、ダイヤモンド膜は基板と膜方向に囲む関係にある基板ホルダー上に形成される。

これに束縛されるわけではないが、出願人はダイヤモンド膜は2つの機構のいずれかによりダイヤモンド結晶核生成の強化に寄与すると理論化した。第1に、ダイヤモンドはダイヤモンド膜から基板に化学的に輸送されると理論化された。換言すれば、ダイヤモンドはダイヤモンド膜から基板にエッチングと堆積のプロセスを介して動かされることができ、第2の機構は増加されたガス層の解離がダイヤモンド膜からの電子放出により引き起こされ、解離された炭化水素の高い濃度がこの電子の解離プロセスにより生成されるということである。

本発明の他の観点では、テクスチャ処理又はヘテロエピタキシャルのダイヤモンド膜がダイヤモンドに近く格子整合した材料の表面膜又は外部膜を有する非ダイヤモンド基板上に形成される。適切な材料は耐熱性の金属、それらの炭化物、立方晶型窒化ボロン、α-炭化シリコン、β-炭化シリコン、銅及びニッケルからなる群から選択されるものを含む。基板表面膜は、当業者には理解できるように、従来のCVD処理により基板上にその位置で形成されてもよい。ここで使用されるように、用語「基板表面膜」は、当業者には容易に理解できるように、ダイヤモンドに近く格子整合した材料のバルクの品質を含む。

基板表面膜は膜を研削し、研削損傷を除くように研削膜を酸化した、前処理ステップに先立ち酸化物を除くことにより準備される。その後、上記の前処理及びダイヤモンド成長が、テクスチャ処理された又は局所的にヘテロエピタキシャルなダイヤモンド膜を生成するように行われる。基板表面膜の表面への過剰な損傷を防ぐために、バイアス印加は-250Vの電氣的なバイアスが基板ホルダーに印加されるときには約30分より多くない時間行われることが望ましい。

本発明のさらに他の観点では、ダイヤモンド膜は前処理ステップの時間長を制御することにより望ましい結晶核生成密度をもってダイヤモンド膜が形成されることである。換言すれば、望ましい結晶核生成密度は前処理時間を制御することによりいくらかのオーダーに亘って制御可能である。

さらに他の本発明の観点は、ダイヤモンド成長が本発明による前処理の結果として比較的滑らかな表面のためレーザー反射干渉計(LRI)によりその場で容易に測定されることができ、CVD処理パラメータはダイヤモンド膜の望ましい成長速度又は成長品質を達成するために制御されることができ、レーザー反射干渉計はダイヤモンド膜が形成され始めていること、従って電氣的なバイアス印加が遮断されるべきことを検出するために使用される。

本発明による装置は、真空可能な、前記室内におかれる基板ホルダー、前記基板ホルダーに隣接する炭素含有プラズマを発生するための手段とを含む。基板ホルダーは、導電性基板プラットフォームを含み、それはそのプラットフォームの予め決められた位置にコーティングされたダイヤモンド膜をもつ。より詳細には、

ダイヤモンド膜は基板のその中に受け付けるためのそれを介して装置に送る開口部を含むことが望ましい。このように、ダイヤモンド膜は基板と横方向に隣接し基板を囲む。基板ホルダーは、DC、パルス化DC、AC、又はRF電磁のようないくつかの手段に電気的に結合される。

装置はまた、基板に印加される電気のバイアス、マイクロウェーブ電力、ガス流比混合物、プラズマを発生させるための圧力、及び基板温度を制御するためのコントローラーを含む。このように、処理パラメータは前処理の間とダイヤモンド成長プロセスの間に実時間で制御される。

図面の簡明な説明

図1Aは、本発明による装置のブロックダイヤグラムである。

図1Bは図1Aに示される基板ホルダーとプラズマの一部の拡大断面図である。

図2は、例1に対応するダイヤモンド膜成長の時の反射強度の干渉サイクルを示すグラフである。

図3Aと3Bは、それぞれ例1に対応するダイヤモンド膜成長のSEM写真とラマンスペクトラである。

図4Aは、従来技術におけるダイヤモンド堆積に先立ち0.25µmのダイヤモンド粉末で研磨することにより前処理されたシリコン基板のSEM写真である。

図4Bは、例2に対応する本発明の方法により前処理されたシリコン基板のSEM写真である。

図5は、図4Aに示される前処理されたシリコン基板と図4Bに示される研磨された基板とのラマンスペクトラである。

図6Aと6Bは、例3に対応するC-1sとSi-2pピーク系列を示す前処理時間の関数としてのXPS分析である。

図7Aと7Bは、例3に対応する単結晶ダイヤモンド、非晶質炭素、黒鉛、SiC及び高いオーダーの熱分解グラファイト(HOPG)のAESとXPS-EELSである。

図8Aと8Bは、例3に対応する種々のバイアス時間に取り込まれたオージェ電子スペクトラとXPS-EELSである。

図9は、例3に対応する2時間のバイアス前処理後のサンプルからのラマン

スペクトラである。

図10A、10B及び10Cは例3に対応する1時間、1.5時間、2時間後のバイアス前処理後のサンプルのSEM写真である。

図11は、例3に対応するバイアス前処理時間の関数としての結晶核生成密度のグラフである。

図12Aと12Bは、例4に対応するC-1sとSi-2pピーク系列に対する種々の時間におけるXPSである。

図13Aと13Bは、例4に対応する1時間前処理されたサンプルについて種々のダイヤモンド成長時間に取り込まれたオージェ電子スペクトラとXPS-EELSである。

図14Aと14Bは、例4に対応する1時間バイアスだけの後の及び1時間バイアス後の1時間成長後のサンプルを示すSEM写真である。

図15は、例5に対応するシリコンとダイヤモンドの間の界面の低倍率高解像度XTEMである。

図16は例5に対応するシリコンとダイヤモンドの間の非晶質界面の高倍率高解像度XTEMである。

図17は例5に対応するダイヤモンド結晶核のモデルを示す図である。

図18Aから18Fは、例5に対応するダイヤモンド結晶核モデルの種々の段階を示す。

図19AからC、例6に対応する中心領域、中心領域と端部の間の領域、端部領域での焼成化ダイヤモンドのSEM写真である。

図20は例6に対応するSiC基板に關してダイヤモンド粒の配向を露す。

図21は、例6に対応する(111)面を示す45°チルトで撮られた中心領域のSEM写真である。

図22は例6に対応するSiCサンプルから撮られたマイクロラマンスペクトラである。

好適実施例の詳細な説明

本発明を添付図面を参照して以下に詳細に説明する。しかしながら、本発明は多くの異なる形で実施されてもよく、ここで説明する実施例に限定されるもので

はない。むしろ、この開示が詳細で完結的であり、当業者が本発明の範囲を完全に理解できるように出願人は以下の実施例を提供している。明細書を通して同様なる参照番号は同様の構成要素を示す。図の厚さと領域は説明を明確にするために誇張されている。

本発明のCVD装置は図1Aに参照番号50で示されている。CVD装置は、マッシュアップ、ウェーハのASTeX社製のASTeXマイクロウェーブプラズマCVD反応器のような従来のCVD装置51を含むことが望ましい。

装置50は矩形の導波管55により反応器51に結合された制御可能マイクロウェーブ電源53を有し、マイクロウェーブプラズマ加熱CVD用の反応器内にプラズマ63を発生する。マイクロウェーブ電源53はASTeX 10002、35GHzマイクロウェーブ電源であってもよい。反応器51はさらにその中に置かれた矩形の基板ホルダー57を含む。処理されるべき基板60は基板ホルダー57上に置かれ、基板ホルダーと関連するヒーター（例えばタンタルヒーター）64がプラズマ電力に独立して基板温度を制御するために使用される。基板60の温度は従来の光学的光学センサー82により測定することができる。

プラズマ63は反応器51の中央部の安定した位置に形成される。プラズマ63に対する基板60の位置は、反応器51に対して矩形の基板ホルダー57を動かすことにより0cm（プラズマ中に浸された状態）から8cmの間で変えることができる。基板ホルダー57は図示された実施例内の制御可能DC電源65と接続され、基板ホルダー57にグラウンド電位に電気的にバイアスを加えている。他に、前処理された基板上でダイヤモンドが成長する間、基板ホルダーはグラウンド電位から絶縁されて電気的に浮遊状態であってもよく、又は基板ホルダーはグラウンド電位に接続されていてもよい。純粋なDCバイアスを提供するように図示されたDC電源に代えて他の電源が使用されてもよい。例えば、従来のパルス化DC電源、AC(60Hz)電源、又はRF電源が基板ホルダー57にバイアスを加えるために使用されてもよい。

真空ポンプ及び、若しくは他の従来のプロセスポンプを含む従来のガス供給源67が反応器51に接続されている。ガス供給源67は、供給ガスの混合比と共にガス流量と反応器51内の圧力を制御する。

本発明の他の観点によれば、レーザー反射干渉計70が反応器51の外側に置かれてもよく、その場合レーザービームが一對の離れた観望口71、72を介して基板60の表面に導かれ、基板から反射され、干渉計70に戻ってくる。当業者には容易に理解できるであろうが、レーザー反射干渉計70はレーザー75、ビーム方向付けプリズム76、及び光学検出器77を含む。レーザーは630nm（ナノメートル）の波長のヘリウム-ネオンレーザーを使用することができる。レーザー反射干渉計70は格納されているプログラムの制御に基づいて動作するコンピュータはマイクロプロセッサのようなコントローラ80に接続されている。基板がダイヤモンドの高密度結晶核生成を達成するように前処理された後、基板60上でのダイヤモンド膜の成長を監視するためにレーザー反射干渉計70をそのままの位置で使用することができる。例えば、ダイヤモンド膜の品質が反射ビームの強度により決定できる。当業者には容易に理解できるように、表面粗さと透明さによりダイヤモンド膜の品質が指示される。

ダイヤモンドの成長の速度を、当業者には容易に理解できるように、装置50により容易に監視することができる。コントローラ80は、ダイヤモンド膜の成長の間に処理パラメータの実時間修正を行うことができるように、装置50の他の制御可能な構成要素に結合されていてもよい。

図1Bに示す基板ホルダー57の部分拡大図を参照して、本発明の他の観点を説明する。基板ホルダー57は、当業者は容易に理解できるであろうが、管状体59の一端に固定されたモリブデンキャップのような基板保持プラットフォーム58を含む。本発明によれば、基板プラットフォーム58はそれの予め決められた部分の上にダイヤモンド膜61を含む。図示のように、ダイヤモンド膜61は、断片断面を有し、それを介して装置に伸びる開口部を含み、従来の円形基板60をそれに受け付ける。このようにして、ダイヤモンド膜61は横方向に隣接し、横方向に基板60を囲む環状をしている。従って、ダイヤモンド膜61と基板60は共に容易にプラズマ63にさらされる。

ダイヤモンド膜61はまた基板プラットフォーム58全体を覆ってもよい。換言すれば、ダイヤモンド膜は基板60の下で基板プラットフォーム58の表面に附着していてもよい。ダイヤモンド膜がバイアス電源65に接続され、プラズマ

63にさらされる限り、ダイヤモンド膜を他の位置は及ぼることがまた可能である。プラズマ63にさらされると言うことはダイヤモンド膜61と基板60がプラズマグロー放電領域に覆われ、より典型的にはプラズマグロー放電領域の下部のプラズマシース領域に隣接して置かれる。

図1Bに示すように、電流のほとんどは基板60に向かって加速された $^{+}$ イオンに對向してダイヤモンド膜61から放出される電子 e^{-} により供給されていると思われる。それに供給されるわけではないが、従って、出射人はダイヤモンド膜61が2つの機構のいずれかによりダイヤモンド膜の増強に寄与するという考えを提議した。第1は、ダイヤモンド膜61は時間によって空乏状態になるように見えるので、ダイヤモンドがダイヤモンド膜61から基板60に化学的に輸送されるということが可能である。換言すれば、ダイヤモンドはエッチングと堆積のプロセスを介してダイヤモンド膜61から基板60に動かされるということが可能である。

他の理論は、ダイヤモンド膜61からの電子 e^{-} 放出によりガス相解離の増加が引き起こされ、高濃度の解離炭化水素がこの電子解離プロセスにより生成されるということである。また、より高いバイアス電圧の下でプラズマ63の下部領域が水素の解離の増加を示して徐々に暗くなるのが観察された。水素の解離が増加すると、炭化水素の解離もまた増加する。従って、ダイヤモンド結晶核の生成のために必要とされる高濃度の解離炭化水素がこの電子解離プロセスを介して生成される。

本願の発出前、即ち1991年12月20日に出版された出版番号07/811、425号の米国特許出願では、基板へのバイアス印加が高密度結晶核の生成を達成するという支配的な効果を提供すると思われた。尚、先の発出前の開示の全体が引用により本願に取り込まれる。ダイヤモンド結晶核の生成密度についての研究に関する繰り返し実験の間に、基板を覆む基板ホルダーの露出部分が多結晶ダイヤモンドで覆われるという望みぬ発見があった。基板への電流を増加させ、それにより結晶核密度を増加させようとしている間に、モリブデン基板ホルダーがサンドブラストされてその上に蓄積された多結晶ダイヤモンド膜が除去された。基板ホルダーからダイヤモンド膜を除くことにより、電極の有効面積が増加し、

電流がまたそれにより増加するであろうということが推測された。従って、電流の増加は結晶核のプロセスの効率を増加させることが予測された。

しかしながら、予想に反し、ダイヤモンド膜が基板ホルダーから除かれたとき、電流と結晶核密度の両方が劇的に減少した。その後さらに実験が行われ、-250Vのバイアス電圧でアルミナで覆われた基板ホルダーに対する電流も測定された。これらの実験結果が以下の表1に要約されている。

表1

基板コート	電流(mA)	結晶核
ダイヤモンド	100	高い
加し	20	如し
アルミナ	20	如し

表1に記されるように、基板ホルダーがコーティングされていなくとも、アルミナ(絶縁物)でコーティングされていても、電流はダイヤモンドでコーティングされた基板ホルダーで得られた値の1/5である。さらに、基板ホルダー上にダイヤモンドがコーティングされている場合に達成された高密度ダイヤモンド結晶核生成と比べて、基板ホルダーが何もコーティングされていないかアルミナでコーティングされているときには注目するような結晶核の生成は起きなかった。従って、基板に隣接して置かれた電極的にバイアスが印加されたダイヤモンド膜が高密度ダイヤモンド結晶核生成を達成する際に支配的な影響を提供するということが理論化された。

その上にダイヤモンド膜を成長させるための高密度ダイヤモンド結晶核生成を行うために基板を前処理する本発明による方法は、基板に隣接してダイヤモンド膜を提供するステップと、基板とバイアス印加されるダイヤモンド膜との両方を炭素含有プラズマにさらしている間にダイヤモンド膜に電極的にバイアスを印加するステップとを含む。

上記のように、ダイヤモンド膜は基板ホルダーの上に形成されることが望ましく、基板と共にバイアスが印加される。基板ホルダーはグラウンド電位に関して-250Vの絶対ピーク値でバイアスされることが望ましい。パルス化DC、AC、

Rfが基板ホルダーをバイアスするために使用することができる。炭素含有プラズマは、望ましくは5重量%より多くないメタンを、より望ましくは約2重量%より多くないメタンを含むプラズマ混合ガスにより提供されるような、約0.3原子%より多くない原子%の炭素を含む。他の炭素含有ガスが使用することができ、1分子あたり約1から約10の炭素原子を有する脂肪族炭化水素を含めて、エタン、エチレン、アセチレン、アセトン、エタノール、二酸化炭素、 CCl_4 、 $C_2Cl_2H_2$ 、 CCl_3CF_3 、 CCl_3CH_2OH からなる群から選択されるガスを含む。

前処理は、高密度結晶核生成のため予め決められた時間、少なくとも約1時間から2時間グラウンド電位に関して約-250Vの電極的バイアスを印加することによってなされることが望ましい。おおよそその時間は基板上でのダイヤモンドの成長の開始と等しい。高品質ダイヤモンド膜を成長させるためには前処理後、電極的バイアスは遮断されるべきであるということもまた分かった。従って、より速くより完全な多結晶ダイヤモンド膜はシリコン基板上により短い成長期間に生成されることができ、この方法はよりクリーンであり、炭素含有物質でシリコン基板に汚染を与え、腐蝕させ、又は外的に処理する以上に実質的に破壊的なものではない。本発明による方法は、より良いダイヤモンド膜を形成するために有益なより完全なより良いダイヤモンド膜の形成を可能とする高密度結晶核を生成するために見いだされた。その方法はまた、従来の研削技術のために必要とされる不規則な表面の一般的な研削が困難であるドリルビットのような不規則な形状をした対象物をダイヤモンドでコーティングするために使用できるという長所がある。加えて、ダイヤモンド膜の基板へのよりよい密着は本発明による方法により達成されることができ、

本発明による方法は、基板表面への磨り傷又は研削を必要とすることなく高密度結晶核を提供し、磨り傷を付けられた基板上で達成されるよりもさらに高密度の結晶核生成を達成する。強化された結晶核生成により比較的短い時間で小さいサイズからなる完全な膜を形成することができ、従って、形成されるダイヤモンド膜は従来形成されていたダイヤモンド膜と比べてより滑らかなのである。本発明による方法により生成される基板表面が比較的滑らかなので、ダイヤモンドの成長

プロセスの間にLR1を使用することが可能となり、成長処理パラメータの実時間制御が可能となる。

LR1は、表面反射と反射強度の比の低下を避けるため、比較的な滑らかな表面を必要とする。LR1に代えて断面SEM又はプロファイルメトリのような外部解析装置が使用されてもよい。LR1の使用により、ダイヤモンドの堆積が進行している間に、成長の変化を連続して監視することが可能となる。このようにして、堆積の四の成長パラメータを目的に沿って変化させることによるこれらの割合の低下、又は予見できない問題による偶然の低下を決定することができ、従って処理パラメータを調整することができる。

例えば、オルソン(Olson)らによる「半導体技術のための光学的特徴化技術」(Optical Characterization for Semiconductor Technology) SPIE Vol. 276, p.128 (1981)に記載されているように、膜と基板の間の界面と、成長しつつあるダイヤモンド膜の上表面の両方からの2つの光線の単純な重畳によりLR1は動作する。光線が増えらると、膜が成長を続けるにつれて、建設的干渉と破壊的干渉の交互の間隔により強度の周期的変化が生ずる。単色光では成長速度(R)は以下の式で計算できる。

$$R = (\lambda / 2n) / T$$

ここで、 λ はレーザー光の波長、 n はダイヤモンド膜の屈折率、 T は干渉サイクル間の間隔をそれぞれ表す。CVDダイヤモンドでは、自然界のダイヤモンドの屈折率が使用できる($n=2.4$)。この屈折率はダイヤモンドの品質と共に変わるため、一連の校正実験を利用して n の値を調整することが必要である。これは、ラマン分光計のような独立した技術により決定される相対的な品質において望ましい値をカバーするように調整を行うことにより達成できる。次に膜厚が測定され、LR1から計算される値と比較される。上記の式における n を求め、これらの値における屈折率を決定することができる。

前処理の間に、ダイヤモンドの成長が検出されない時間がある。LR1により直接観察してこの結晶核生成期間を考慮することが可能となる。結晶核生成期間の間に、反射強度は比較的平らであるが、ダイヤモンド膜が成長し始めるやいなや反射強度の注目すべき減少が起きる。出射人は、どんな理論にも依存するもの

ではないが、反射の初期の降下は前処理期間の間に堆積された炭素の表面膜による光の吸収によると推定された。この強度の低下が観察されたとき、前処理は停止され、標準のダイヤモンドの成長の開始が許される。このように、バイアス電圧を遮断して基板が浮遊電位になることを可能とした。バイアス電圧が維持されると、炭素膜が成長を続け、バイアス電圧が遮断された場合よりも品質の劣るダイヤモンドがその後成長する。LRIにより、ダイヤモンド膜の成長速度と結晶核生成期間を測定することが可能となる。これらのいずれも処理パラメータの変化につれて変わる。

出願人は、実現される訳ではないが、本発明の比較的弱い電氣的バイアスがダイヤモンド成長（炭素）膜のより高い飽和状態を作り出し、基板上に既に形成されている膜の結晶核を安定化させるのを助けるということを経験した。出願人はまた、前処理の間、低濃度の炭素含有ガス（例えば、約5重量%より多くないメタン、更しくは約2重量%より多くないメタン）が、より品質の良いダイヤモンドを生産するという経験を積んだ。例えばメタン濃度が低くなるにつれて、ダイヤモンドにはグラファイトと非晶質炭素が多く混じることになり望ましくない。連続的成長と結合された初期の真空内表面解析から、低濃度のメタンが使用される場合には基板表面にグラファイトはほとんど形成されない。対照的に、高濃度のメタン（及び高濃度の炭素）は、前処理の間のバイアスをかける処理の初期の段階でグラファイトを形成しがちである。加えて、ダイヤモンドがグラファイト上に結晶核を生成すると、ダイヤモンド膜の基板への接着が非常に弱くなる傾向がある。さらに微細加工されたシリコン基板に対して1時間から2時間の比較的長い時間前処理を行うと、炭化シリコン界面膜に部分的結晶化の機会を与えることができ、それにより界面膜の健全性が改善される。

本発明の他の観点では、前処理時間だけを制御することにより大きさのいくらかのオーダーに達してダイヤモンド膜の結晶核生成密度を制御することができるとある。

本発明のさらに他の観点では、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド膜が高融点金属、それらの炭化物、立方晶型窒化ボロン、 α -炭化シリコン、 β -炭化シリコン、銅及びニッケルからなる群から選択されたダイヤモンドと比較的近い格子で

有するある材料からなる表面膜を有する基板上に形成される。"高融点金属"とは高融点特性を有する金属、即ち非常に高い温度（例えば約1500°Cより高い温度）に耐える能力により特徴づけられる金属をいう。高融点金属の例は遷移元素合金であり、I族、V族、VI族の遷移元素金属からなる群から選択されることが望ましい（CRCハンドブック、第71版）。高融点金属を例示的に示すと、タングステン、タンタル、タングステン、モリブデン、ハフニウム及びニオブがある。

基板の表面膜は上記のように前処理されるが、バイアスの印加はグラウンド電位に関して絶対値で約250Vより少なくない値の電圧で、約30分以下のより短い時間行ない、基板表面への損傷を防ぐことが望ましい。以下の例8で詳細に述べるように、シリコン基板上の β -SiC膜は局所的にヘテロエピタキシャルダイヤモンド膜を形成する電氣的バイアスで前処理される。

本発明のこれらの観点及び他の観点では、図示されているが本発明を制限するものではない以下の例の中でより完全に説明される。例では、化学的組成と構造は高分解能断面透過型電子顕微鏡（XTEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）及びラマン分光計に加えて、X線光電子分光計（XPS）、オーグマン電子分光計（AES）、および表面電子エネルギー損失分光計（EELS）により特徴づけられる。

例1

この例のダイヤモンド膜は図1Aと1Bに示されるそれと同様の装置で準備される。図2を参照して、その装置でダイヤモンドの成長速度を増強するためにLRIを使用したときの結果が示されている。レーザー光は基板にほぼ垂直に反射され、シリコンフォトダイオードで監視された反射強度がコンピュータに記録された。ヘリウム-ネオンレーザー光（ $\lambda=633\text{nm}$ ）は、 $q=2.4$ を有する高品質ダイヤモンド膜の場合には、散度サイクルあたり0.13 μm の膜成長に対応した。何らかの初期校正テストが0.5%から5%の範囲のメタンで行われた。膜の品質がもっとも劣る場合であっても、実際の膜厚は、 $q=2.4$ と仮定して測定された値から、1~4 μm の厚さの膜に対して10%より少なく変化した。

本例では、基板へのバイアス電圧はグラウンド電位に関して約-250Vであり、

流れる電流は、15torrで水蒸気ガスの混合ガス中の1重量%のメタンに対して約100mA（約75から125mAの間）であった。前処理の最速時間は約1時間から2時間のようであった。

SEMとラマン分光計の両方が使用され、図3Aと3Bに示される前処理された膜上に成長したのダイヤモンドの品質を決定した。示されるダイヤモンド膜は水素混合ガス中の1%のメタンで25torrの圧力で降り倒れないシリコン基板上に成長した。全体の成長率は1000sccmであり、マイクロウェーブ電力は約750ワットであった。

適当な結晶核生成膜を成長させるために要求される時間とイオン電流の間にある関連性があるようである。最終的なダイヤモンド膜表面の粗さを可視的に減らすことにより、60時間までのダイヤモンドの成長のため、受け付けられたままの表面仕上げされたシリコン基板上にダイヤモンド膜が成長している図4Aに示すことが実行されることを前処理方法は可能とした。

例2

この例では、図1Aと1Bに示されるそれと同様の処理装置が使用され、前処理されたシリコン基板上にダイヤモンド膜を成長させた。図4Bは本発明により前処理され、その上にダイヤモンド膜が成長する基板を示している。基板はグラウンド電位に関して-250Vに電氣的にバイアスされ、1時間2%メタン含有水素プラズマ中に浸された。全体の成長率は1000sccmであり、正味のマイクロウェーブ電力は600ワットに維持され、圧力は15torrであった。このように前処理された基板には従来のCVD技術を用いて5時間成長が行われた。

比較して、図4Aは従来のように0.25 μm のダイヤモンドペーストで研磨され、5時間同様に成長が行われる基板を示す。研磨されたあるいは前処理されたシリコン基板の両方（a）と（b）に対するラマンスペクトラが図5に示されている。前処理されたサンプルから観察されたより小さいダイヤモンドピーク（1332 cm^{-1} ）とより大きなバックグラウンドはより高密度の結晶核とより大きな粒子境界をもった膜を示している。

前処理された基板は前処理時間の長さに依存して10¹¹/cm²までの結晶核密度を有することが分かった。これは、研磨された基板での密度10¹⁰/cm²と、

あるいは何の処理もしない基板の結晶核密度が約10¹⁰/cm²にすぎないのと対照的である。このようにして、結晶核密度の4桁のオーダーの改善が例2型により研磨されたサンプルに対して達成され、前処理された基板上に形成されるダイヤモンド膜はよりよい厚さの一様性と表面粗さの少なさを示した。

例3

この例では、図1Aと1Bに示されるものと同様の処理装置が他の従来の測定装置や技術と共に使用された。この例では、ダイヤモンド膜の結晶核密度は電氣的バイアス前処理時間を変化させることにより5桁のオーダーで制御されることができると示す結果が得られた。当業者には容易に理解できようが、単一の処理パラメータだけを制御することにより結晶核密度をそのように制御する能力は多くの長所を有する。

前述の前処理は設定された間隔で中断され、基板は真空中で分析され、結晶核生成プロセスをシステムティックに観察するために表面化学の対応する変化を観察した。表2はこの一連の前処理の間になされた測定の概要を示す。

表2

バイアス時間 (分/時間)	XPS/AES	XPS-EELS	ラマン	SEM	TEM
バイアス前	X				
1分	X				
5分	X	X			
15分	X	X			
30分	X	X		X	
1時間	X	X		X	
1.5時間	X	X	X	X	
2.0時間	X	X	X	X	

1cm²平方のサンプルがドーパなしのシリコン基板から準備された。それらはトリクロロエチレン（TCE）、アセトン、メタノール、2プロパノール中で

液で洗浄され、非イオン化 (D1) 水でリンスされた。処理装置に導入される直前に、それらは D1 水 10 に 1 の割合のフッ酸の混合液中に 1 分間浸され、既存の元素ある酸化物を除去、D1 水でリンスして真空ガスで乾燥させた。この手順は各サンプルの表面酸化と炭化水素の汚染を最小にするためである。

基板はグラウンド電位に関してマイナス 250 V で電氣的にバイアスされ、2% ノタン含有水素プラズマ中にさらされた。全体の流量は 1000 sccm であり、基板のマイクロウェーブ電力は 600 ワットに維持され、圧力は 15 torr であった。このサンプルは 1、5、15、30、60、90、及び 120 分間バイアスされた。プラズマと電氣的バイアスは閉じられ、室は 10⁻⁷ torr まで真空に引かれ、サンプルは表面分析室に続けて移送された。分析室では XPS、SPS-EELS、AES 分析が各サンプルに対して行われた。挿入されたままのサンプルはまた、前処理が開始される前に表面に存在する化学種を観察するために分析された。

図 6 A は、定保分析が以下の表 3 に示される電氣的バイアス時間の関数として XPS を用いて観察された炭素 1s (C-1s) 及びシリコン 2p シリコン 2p

バイアス時間 (分、時間)	炭素 1s ピーク比 C-C:Si-C	シリコン 2p ピーク比 Si-Si:Si-C:(Si-O)	炭素比 (C:Si)
0.0 時間	(C ₂ H ₅ O ₂)	100:0	15:84
5 分	22:78	44:43:(13)	28:74
15 分	22:78	26:74	32:68
30 分	20:80	20:80	33:67
1 時間	20:80	1:99	37:63
1.5 時間	54:46	12:88	48:52
2.0 時間	90:10	11:89	92:08

シリコン基板は電氣的バイアス印加が始まる前に少量の炭素で汚染されている

信号を増加させているためである。2 時間では C-1s ピークは 90% 以上の C-C 結合を示し、炭素-シリコン比は同様に 90% 以上に達し、表面が以下に説明する AES、XPS-EELS 及びラーマン分光によりダイヤモンドであると示される炭素のある元素形状でほとんど覆われていることを示している。

XPS 系列は表面が炭素の元素形状で覆われる前に Si-C 膜が広がることを示した。オーバーレイ計算がバイアス時間の関数としてこの膜の厚さの概数を決定するために使用された。引くは非弾性電子の平均自由行程が 20 Å であることに基いて、単純化のため、Si-C オーバーレイのレーヤ-バイレイヤ-成長モデルを仮定している。これらの計算結果が以下の表 4 に示される。

バイアス時間 (分、時間)	Si-C 膜厚 (Å)	C-C (Å)	Si-O (Å)
0.0 時間	—	4	0
5 分	12	6	4
15 分	27	8	0
30 分	32	8	0
1 時間	90	9	0
1.5 時間	42	(ダイヤモンド)	0
2.0 時間	44	(ダイヤモンド)	0

バイアス印加前に、表面上に約 4 Å の非晶質水素添加炭素が覆われたきれいなシリコン基板が存在する。5 分から 1 時間で、炭素が 5 から 10 Å にわずかに増加する間に約 10 から 90 Å まで炭化物の厚さが増える。1.5 時間では元素シリコンのピークの観察された増加と同時に炭化物の厚さが約 45 Å にまで急減に下がり、2 時間までは比較的稳定化なしのままである。

上記の近似値をすると実際に起きたよりも界面炭化物の膜厚に対するより低い計算値となる。1 時間における炭化物は 90 Å の一様な厚さを有し、後続のエッチングが一樣でなければ、即ち最終ならば、実際の平均厚さが上記の計算値 45 Å より深いだろう。1 時間から 1.5 時間での結局の厚さの減少がさらにあ

ことが分かった。この炭素の汚染はバイアス印加の最初の 5 分で除かれるか、Si-C に変換されることが分かった。5 分から 1 時間では、表面上の炭素のほとんどは 282.8 eV の結合エネルギーをもち、Si-C 結合に割り当てられている。C-1s ピークのデコンボリューションは、より小さな約 20% のピークが C-C 結合の特性である 284.3 eV に存在することを示す。この過剰な C-C 結合の元と構造は結晶生成密度への影響同様ははっきりしない。XPS 検出レベルのシフトは化学的結合の情報を与えるのみなので、それらはダイヤモンド、グラファイト及び非晶質炭素を区別することができない。

5 分から 1 時間のバイアス印加に対して結晶生成密度に大きな差が観察されるので、C-C ピークはダイヤモンドを意味することは妥当ではない。このピークの C-1s の全体に対する相対的百分率が 5 分から 1 時間では 20% とかなり一定であるという事実は、それに原料される訳ではないが、炭素が膜の表面に存在するであろうということを理論化させるものである。処理装置内でアルゴンを用いた後、バイアス印加スパイクは C-C を 282.8 eV の単一の Si-C ピークとすることに成功し、このようにして炭素が表面に閉じこめられるということを確認した。人間人はさらに、少量の炭素が、Si-C からの Si の過剰エッチング若しくは昇華、又は表面への炭化水素イオンの増加のように、バイアス印加プロセスにより引き起こされる。

図 6 B に示される Si-2p ピークはバイアス時間の関数としてシリコン基板の化学的状態を観察するために使用される。バイアス印加が始まる前に 99.0 eV に単一ピークが存在するだけであり、それは元素シリコンを表す。バイアス印加のちょうど 1 分後、観察されたシリコンのほとんどはシリコン炭化物 (102.7 eV) に変換された。バイアス印加 15 分で、しかしながら、炭化物は全体として除かれ、その結果としてのピークは元素シリコン (99.0 eV) と Si-C (100.3 eV) の混合となる。15 分から 1 時間、Si-C ピークはほぼ 100% まで定常的に増加し、これはシリコン基板を覆っていることを示している。1.5 時間では、284.3 eV (図 6 A) の C-1s ピークの鋭い増加に対応して、99.0 eV に元素シリコン信号が再出現する。これは、界面の Si-C 膜のエッチングが起き、それにより Si が表面により近く運ばれ、Si

るであろうし、評価する必要があるほど簡便なものではない。

XPS 検出レベルシフトは化学的結合情報を提供するのみなので、C-EELS 及び AES が使用され、系列の間に表面上で観察される炭素の異なる形状の結晶構造に関して情報の提供の助けになる。図 7 A と 7 B は両方とも、中性型 I I A ダイヤモンド、スパッター非晶質炭素、SiC 及び高いオーダーの熱分解グラファイト (HOPG) から得られた標準的 AES と XPS-EELS のスペクトラを示す。図 8 A に示される AES バイアス時間系列は、バイアス印加の始まる前に表面に存在する水素添加非晶質炭素から 15 分まで SiC に似た微細構造への、その後 2 時間のバイアス印加まではダイヤモンドに似た微細構造への過渡を示す。1 時間バイアスをかけたサンプルから 1.5 時間のサンプルへの細かな変化がある。

図 8 B に示される XPS-EELS データから、SiC からダイヤモンドへの過渡はより明らかである。図 7 B に示される標準から、SiC は 23 eV に特性バルクプラズモンピークを有し、ダイヤモンドは 35 eV と 25 eV にバルクと表面プラズモンピークを有する。図示のように、0.5 時間でスペクトラは SiC のそれとはっきりと似て 23 eV に単一バルクプラズモンピークを有し、2 時間ではダイヤモンドに似て 35 eV と 25 eV の夫々バルクと表面のプラズモンピークを有している。ダイヤモンドに似る。しかしながら、1.5 時間でスペクトラはダイヤモンドと SiC の両方のはっきりとした混合となり、1.5 時間のバイアス印加後の表面にある種のダイヤモンドが存在することを示している。

このデータに基づいて、人間人はその理論に束縛されることを望まないが、図 6 A に示される 1.5 時間のバイアス後に 284.3 eV に C-1s ピークの鋭い立ち上がりがある表面のダイヤモンド結晶性の数の増加によると理論化した。加えて、炭素 XPS-EELS に対するスペクトラでは、検出レベルから離れた 6 eV にピークは観察されず、測定技術の検出限界内では少なくともバイアス印加の間中表面にはグラファイトは存在しないということを示している。

1.5 時間と 2 時間のバイアス後に観察された炭素はダイヤモンドであることをさらに示すため、ラーマン分光が行われた。ダイヤモンドに対する比較的鋭い断面のため、10 スキャンが行われ、信号雑音を改善するために鋭い重量さ

れた。1.5時間のサンプル上の炭素濃度は低すぎてこの技術では観測できないが、2時間サンプルでは図9に示されるように、 1.332 cm^{-1} に顕著な特異ダイヤモンドピークを生じた。グラファイトピークは 1580 cm^{-1} の近くで観測された。グラファイトはダイヤモンドより50倍高いラーマン断面積を有するので、ダイヤモンドがグラファイト上に結晶生成したということが高度に改善可能である。そうならば、 1580 cm^{-1} のラーマンピークはここで得られたのと同じくらい高い結晶生成密度で観測されるであろう。

図10Aから10Cに示されるように、SEMでまたダイヤモンドが観測されることができるとかどうかわかるために1時間(図10A)、1.5時間(図10B)及び2時間(図10C)で写真が撮られた。図10Cの2時間サンプルはB点H-5000電界放出顕微鏡の解像度で測定されたように10から60nmの直径のサイズにあるダイヤモンド粒子で表面の約90%が覆われていることを示した。2時間サンプルからの結晶生成密度は、10nm以下の粒子が使用された顕微鏡では観測できないので、約 $5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ であると観測された。1.5時間と1時間のサンプルは約 $5 \times 10^9/\text{cm}^2$ と $5 \times 10^8/\text{cm}^2$ の結晶生成密度の減少を示した。30分サンプルは結晶生成密度の正確な測定をすることが困難なほど観測可能な結晶数の数が極めて少なかった。従って、30分サンプルに対する結晶密度は約75%の完全ダイヤモンド膜を生じ、 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ の密度を生じた30分バイアス処理時間に関する10時間成長に基づいて決定された。図11はバイアス時間と結晶生成密度の関係をグラフである。このデータから結晶生成密度がバイアス処理時間だけを調べることにより6桁のオーダー以上の大きさを制御可能であるということが当業者には容易に理解できよう。

AES, XPS-EELS, ラーマン, SEMのすべてからのデータはダイヤモンドがバイアス印加処理の際に結晶膜を生成していることを示し、自己一致的に確認する。ダイヤモンド粒子はバイアス印加の30分と同じくらい早くSEMにより観測されることができ、結晶生成は2時間まで続く。その時点で表面は直径80nmより大きくない結晶膜でほとんど覆われている。これはダイヤモンド生成膜に望ましい厚をまさに作るように、バイアス印加処理が実

際にダイヤモンド結晶膜を生成しつつあることを確認する。バイアス印加処理は毎日2時間後も続けられるならば、ダイヤモンド膜の品質はより秀たものとなり、結晶生成のための好ましい条件がダイヤモンドの成長のためのとはならないことを示している。

例4

この例の一連の実験で、図1Aと1Bに示されるものと同様な装置が使用された。表5はこの例でなされた実験と解析の概要を示す。

表5

バイアス/成長 時間(分/時間)	なされた分析				
	XPS/AES	XPS-EELS	ラーマン	SEM	TEM
1.0/0.0	X	X		X	
1.0/0.75	X	X			
1.0/1.0	X	X		X	
1.0/2.0	X	X		X	
1.0/5.0	X	X	X	X	X

基板は前述の例と同様に準備された。基板は前述の例で述べられたように1時間前処理された。前処理の最後に、電気的バイアス印加は遮断され、メタン濃度は水素の1000sccmで1%まで減らされ、圧力は25torrに増やされ、基板はプラズマから0.5cmの距離に再配置された。ダイヤモンド膜サンプルはこれらの前処理された基板上に0.75時間、1時間、2時間、5時間成長させられた。これらの系の表面分析からの結果は表6に要約されている。

表6

バイアス/成長 時間(分/時間)	炭素1s ピーク比	シリコン2p ピーク比	濃度比 (C:Si)
	C-C:Si-C	Si-Si:Si-C:(Si-O)	
0.0/0.0	(CaH ₂ O ₂)	100:0	15:84
0.08/0.0	22:78	44:43:(13)	25:74
0.25/0.0	22:78	26:74	32:68
0.5/0.0	20:80	20:80	33:67
1.0/0.0	20:80	1:99	37:63
1.0/0.75	43:57	10:90	35:65
1.0/1.0	50:50	14:86	41:59
1.0/2.0	76:24	35:65	52:48
1.0/5.0	100:0	-	100:0

図12Aに示されるように成長時間の関数としてのC-1sピークの幅から、C-C結合(284.3eV)の定常的な増加は、バイアスが遮断され、成長が始まるときから基板が5時間でダイヤモンドで全体に覆われるまで示されている。図12BのSi-2pピークが特に興味ある。バイアスが1時間で遮断されたとき、表面はほとんど完全にSi-Cに変わった。この表面上のちょうど45分の成長後、減少したSiのSi-2pピークへの相対的な寄与は10%まで増加したが、炭素-シリコン比はほとんど一定のままである。出題人はこの理論に束縛されるわけではないが、284.3eVのC-1sピークの増加により示されるように、個々のダイヤモンド粒子が成長するにつれて、Si-C表面/界面のそのエッチングが元の基板からシリコンを露出させることを促進した。それをXPSにより観測するためにシリコンを全体に露出させることは必要ではない。シリコンに対する感測的な逃げの深さが与えられると、Si-Cの80-100Å層により覆われるならば信号を観測することが可能はすである。Si-Cが非晶質ならば、逃げの深さは図12に長くなるかもしれない。バイアス印加後2時間の成長により炭素-シリコン比は50%以上にまで増加しC-1s信号の76%が

C-C結合から始まる。Si-Si結合からSi-2pピークへの寄与は85%まで増加し、Si-C界面のエッチングがダイヤモンド粒子が成長し続けるにつれて続くことを示している。

先行する例で述べられたのと同様なオーバーレイヤー計算が一旦バイアスが遮断されるとSi-C膜が急速に減少し始めることを示す。界面膜が平均厚さにおいてバイアス印加の最後の90Åから1時間の成長で40Å、2時間の成長により20Åまで減少する。このデータは意味あるダイヤモンドの成長が一旦起きるとSi-C膜がエッチングされ除かれるということを示している。前述のように、炭化物膜厚の実際の減少は炭化物のエッチングあるいは除去が一層でなければそれほど速くはない。

図13AでAESスペクトラはSi-Cからの強い寄与を示し続け、5時間の成長後までダイヤモンドとは似ていない。他の帯域のXPS-EELS系列は、図13Bにダイヤモンドからの寄与が、1時間の成長により意味あるものになり始めることと、膜が5時間で完全となるまで続くことを示している。図14Aと14Bはちょうど1時間前処理(図14A)後のサンプルとその後1時間のダイヤモンド成長後のサンプルのSEM写真を示す。SEM写真はバイアスが遮断された後、もはや意味ある結晶生成は起こらないこととダイヤモンドの成長が前処理期間の最後に存在する結晶膜上で一時的に続くことを示している。結晶生成密度は成長の間や比較的に変化しないままであり、平均粒子径はサイズが増加する。

この場合には、Si-C上でのダイヤモンド結晶生成を観察する際にXPS-EELSの感度についてコメントすることが重要である。1時間バイアス印加サンプル(図14B)に対して上で議論されたSEMに基づいて、表面上のダイヤモンド粒子の結晶生成密度は約 $5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ であり、それらは直径が10から50nmである。この値はXPS-EELSにより検出するにはあまりに小さすぎる。20nmの平均粒子径に基づいての粗い領域の計算はダイヤモンド粒子により覆われたサンプル領域の百分率は0.2%にすぎないだろうということを示している。バイアス印加後1時間成長させられたサンプルでは、平均粒子径は約100nmである。これから、ダイヤモンドにより占有されている平均サンプル面積は4%以上にまで増加した。これらの計算と上述の如く得られたデー

タとにもついて、XPS 核芯レベルの測定は結晶核生成プロセスの間の表面上の特定の相の量を決定する有効な手段であり、XPS-EELS は 2-4% 過剰な表面濃度に対して特徴的の値を得るために使用できるのみである。

このようにして、上記の成長系列とバイアスから、データはダイヤモンドが初期のバイアス印加前処理後の表面上に存在するダイヤモンド粒子上で一般的に成長することを示している。バイアス印加後の異なる成長時間での SEM 写真は初期粒子がそのサイズを増加し時間と共によりよい結晶としての特性を広げることであることを示している。バイアス印加が一旦終了すると結晶核生成の不連続が典型的な成長条件が結晶核生成のために好ましくないということを示唆する。ダイヤモンド粒子が成長するにつれて、XPS Si 2p 系列で観察される Si-Si 結合の増加により示唆されるように Si-C 結合がエッチングされるようである。

例5

図15は、図1Aと1Bに示されるのと同様な装置を用いて1時間バイアス印加され、その後5時間成長させられたサンプルの低倍率分解能 XTEM 写真を示す。電子ビームの方向は、サンプルが正確にエッジオン状態で見られるように Si <110> と平行である。界面はシリコン基板とダイヤモンド膜との間で容易に観察される。いくつかのダイヤモンド結晶核はこの界面膜から飛び出がっているように見え、Si 基板と直接接触しているようには観察されていない。初期の結晶核のこの成長は、安定した結晶核が一旦形成されると CVD ダイヤモンドが3次元的に成長するということを再確認する。ダイヤモンド内の対になった薄層と顕著な欠陥が、図15で矢印より示されるように、結晶核が合体し始める場所の上方で観察された。

高分解能 TEM 画像は、図16に示されるように同じ領域で得られた。最適焦点条件下でのこの界面膜の位相の出現はその非結晶性又は非晶質性を示した。これは電子散乱回折と光学的回折装置により確認された。EELS はその厚さが TEM での微細分析で要求される空間分解限界以下であるので、この領域では行われなかった。しかしながら、透過型 EELS はより厚い界面膜をもつ別のサンプルには行われ、得られたスペクトラは同様な動作条件下で結晶核 Si-C からの炭化物が約 90 Å の厚さに達すると、より多くの炭素が自由となり他のダイヤモンド結晶核生成サイトを形成できるようになり、非常に多数のダイヤモンド結晶核が図18Eに示される。バイアス印加を続けると、界面の継続的エッチングが行われるが、より安定したダイヤモンド結晶核生成と炭素の脱着は進行しない。この局所的なエッチングがより粗い Si-C 界面を生成する。シリコンが炭化物から優先的にエッチングされ、この領域の炭素濃度を高めると、結晶核生成クラスターは炭化物のより粗い領域を基盤には形成する。エッチング、クラスターの形成及びダイヤモンド結晶核生成は図18Fに示されるように表面がダイヤモンド結晶核で完全に覆われるまで続く。

例6

この例では、基本的なダイヤモンド成長が図1Aと1Bに示されるものと同様な装置を用いて (001) β -SiC 基板上で達成された。軸上と軸からはずれた β -SiC 上でのダイヤモンドを成長させるという先の試みは失敗し、ダイヤモンド粉末で覆うことが著しい結晶核生成を得るためには必要である。本装置は上述のように基板を前処理し続いて高圧的なマイクロウェーブプラズマ CVD を行うことにより得られる。本発明によるバイアス強化結晶核生成前処理を用いて、基板に関してアジマス角的にそろった (001) 基本ダイヤモンド粒子が成長させられた。

ダイヤモンドは従来の CVD 技術を用いて (001) Si 基板上に別の反応室内でエピタキシャルに成長させられた1インチの (001) β -SiC 上に堆積させられた。 β -SiC 膜 (4-5 μ m の厚さ) は 0.1 μ m のダイヤモンドペーストで表面粗さに研磨され、研磨による損傷を避けるため 1200°C で 0.1 中で酸化することにより得られた。CVD 成長室に入れられるすぐ前に炭化物は HF : DI-H₂O の 10 : 1 混合液を用いて除去され、DI 水で洗浄され、窒素ガスで乾かされた。

前処理と成長のパラメーターは表7にまとめられている。

らめられたスペクトラムと同一であった。他の元素はこれらの EELS スペクトラでは発見されていない。上記の元素分析と結合して、出願人は、それには未精製でないが、この界面膜は非晶質 SiC が支配的であるということを確認した。1時間バイアスサンプルでの界面膜は約 80 Å の平均厚さを有し、いくつかの領域では 100 Å 程度の厚さである。

結晶核生成の観点から、結晶核が実際にこの非晶質膜の上で又はシリコンの表面上で形成されるのかを決定することは重要である。サンプルが研磨で観察され、また視野の覆われた厚さのため、結晶核は界面膜の上部に形成されたように見えるだけである。結晶核を逆ピラミッドのようにモデル化すると結晶核の正確な中心になされていない断面スライスがどのようにして基板から隠れて始まっていると思わせることができるかを想像することは容易である。しかしながら、明らかに界面膜内の収束点に結晶核の境界をトレースすることにより結晶核はシリコン基板上に原点を有するということがさらに現れてくる。これは図17に示され、図16にもまた見られる。さらに、調べられたすべてのサンプルで、ダイヤモンド結晶のどれもが Si 基板と直接接触しているように観察されていない。従って、出願人は、結晶核生成は直接シリコン基板上では起きず、むしろ界面膜の上部で起きると理論化した。

これらの線に沿って、結晶核生成モデルを図示的に要約すると、出願人はそれに未精製でないが、図18Aから18Fに示されるようになる。バイアス印加を始める前に、シリコン基板 60 の表面上に吸着した炭素 90 と非晶質炭素 91 が存在する (図18A)。吸着炭素はエッチングで除かれ、又は Si-C 92 に変換され、物理吸着した炭素は Si-O 93 に変換される (図18B)。バイアス印加を続けると、炭化物は Si-C アイランド 92 が成長し続けるのでエッチングされる。Si-C からのシリコンの優先的なエッチング及び/又は界面への引き続く高密度の炭素が表面上に炭素 94 の過剰濃度を生む (図18C)。引き続く炭化物の成長が好ましくないほどに局所的な炭化物アイランドが界面の厚さに達すると、表面上の過剰炭素は自由になり微少なクラスターを形成する。炭素の表面移動度はバイアス印加の間に界面により強化されることができる。クラスターのいくつかはダイヤモンド結晶核生成に好ましくなる (図18D)。ほとんど

表7

パラメーター	前処理	成長
CH ₄ /H ₂ (%)	2%	0.5%
流量 (sccm)	1000	1000
電力 (Watt)	550	800
圧力 (torr)	15	25
プラズマからの距離 (cm)	浸漬されている	1cm
基板温度 (°C)	650	650-700
バイアス、電圧、電流 (V, mA)	250, 100-150	フローティング
時間 (時間)	0.5	10, 35, 50

前処理は、2%メタン-水素プラズマ中に浸漬しながら、-250Vで30分間基板ホルダーを電氣的にバイアス印加することからなる。圧力は 15 torr、マイクロウェーブ電力は 500 ワット、全体の流量は 1000 sccm であった。基板温度は約 650°C、1.5インチの上面表面積で基板ホルダーを介して与められた電流は 100-150 mA であった。

30分の前処理の後、電圧はオフされ、基板はプラズマの端から約 1cm の位置に移動させられた。メタン濃度は 0.5% に減らされ、圧力は 25 torr に増やされ、温度は 650-700°C で維持された。これらの成長条件がほとんど二次結晶核生成で約 0.05 μ m/時の中位の成長速度で高品質のダイヤモンド膜を可能とした。

β -SiC サンプルは上記の条件下で 10, 35, 50 時間成長させ続け、各成長時間によって続いて分析された。走査型電子顕微鏡 (SEM) とラマン分光が SiC 上のダイヤモンドを特徴づけるために使用された。分析後、サンプルは DI 水で洗浄され窒素ガスで乾燥され、続いて成長させるため成長室の中に再び入れられた。このようにして、ダイヤモンドの形態学的変化と構造的变化が堆積時間の増加につれて観察された。

図19Aから19Cは中心で、中心と端部との間で、及び端部で取られた SEM 写真である。SiC <110> 方向を示す矢印は表面上の 50% 以上のダイア

モンド粒子がSiC(001)に平行で3°以内のアジマス角で整列した(001)面で誘起化され、SiCの<110>に平行なダイヤモンド<110>で誘起化されていることを示す。写真はまたダイヤモンドの地盤の非一様性を示す。これは0.5時間だけ処理の比較的低い長さのためであるであろう。他のサンプルでは少なくとも1時間の前処理がシリコン基板上に均一な結晶核生成を達成するために必要とされた。

図20はSiC基板60上の配向されたダイヤモンド粒子70を描いている。〈110〉よりも〈110〉のより高い成長は上部(001)面を矩形よりも正方形にした。図21は45°でとられたSEMを示し、(111)がもっとも安定でもっとも遅く成長する面であり、従って最大であることを示している。

マイクロラマン分光が図22のグラフに描かれているように50時間成長後のサンプルに対して中心領域(a)、中心と端部の間の領域(b)、及び端部領域(c)に関して行われた。スペクトラはダイヤモンドが高品質で検出できるようなグラファイト成分を含んでいないことを示した。また、796と973cm⁻¹におけるSiCピークは観察可能である。

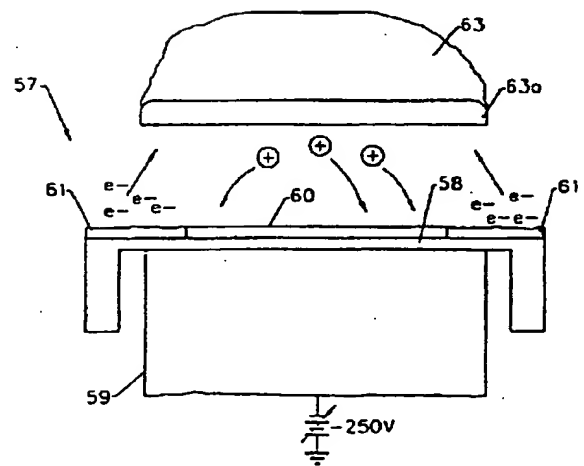
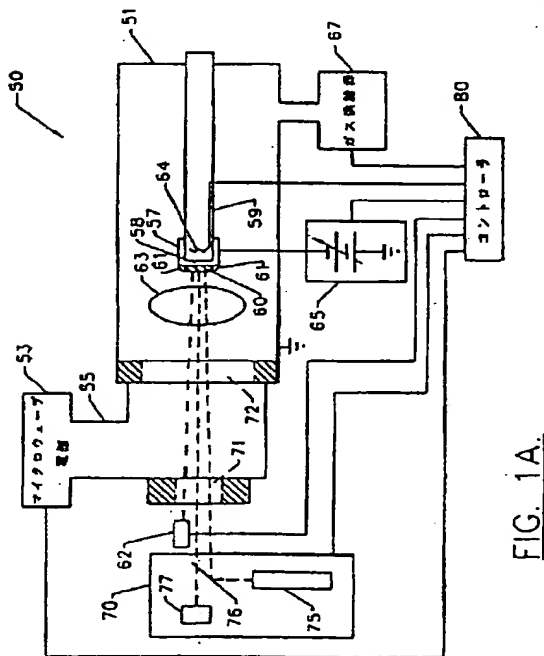
出願人は、それに反対されないが、本発明によるバイアス印加前処理が表面にその結晶性を破壊するような重大な損傷を与えることなくβ-SiC基板上に結晶核生成を強化する際に重要な役割を演じていることを理論化した。上記のように、真空表面分析とTEMを介してのバイアス強化結晶核生成プロセスはシリコン上のダイヤモンド結晶核生成が非常に薄い(5-10Å)の非ダイヤモンド炭素膜で覆われた界面酸化物膜の形成により進行されることを示した。また、バイアス印加プロセスが表面上の酸化物を取り除き、表面上への酸化物の形成を抑制することを発見した。非晶質酸化物はヘテロエピタキシャル結晶核生成に有害な影響を与えるので、この酸化物の除去はこのヘテロエピタキシャル結晶核生成と成長の促進において重要な因子であると思われる。バイアス印加無しでSiCとSiウェハーから酸化物を完全に取り除くという試みは成功しないことを証明したが、SiC上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル結晶核生成を達成するための元々の失敗は表面酸化物を除くことができないことに一部起因していた。

本研究では(前の研究では1.5時間から0.5時間へ)の前処理時間の減少

がプラズマから炭素イオンの衝突を介して十分な結晶核生成をまだ行っている間に表面損傷を最小にしたと思われる。出願人は酸化物抑制と関連してこれが本研究においてSiC上でのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル結晶核生成と成長を可能としたと理論化した。

この例はテクスチャリングし、局所的にヘテロエピタキシャルなダイヤモンドが(100)β-SiC基板上に成長させられることを示している。SEM観察によれば、ダイヤモンド結晶核の約50%はSiC基板上に平行な(001)で誘起化され、3°内のアジマス角で整列される。バイアス印加前処理は出願人により基板への損傷なく結晶核生成を強化し、制限されたエピタキシー成長領域が生じることを可能とすると理論化された。

本発明の多くの変形例と他の実施例が前記の記述と関連する図面と提供された開示をもって当業者には思いつくであろう。従って、本発明はここに開示された特定の実施例に制限されるものではなく、またそのような変形例及び実施例は請求の範囲内に入るとすることを理解すべきである。



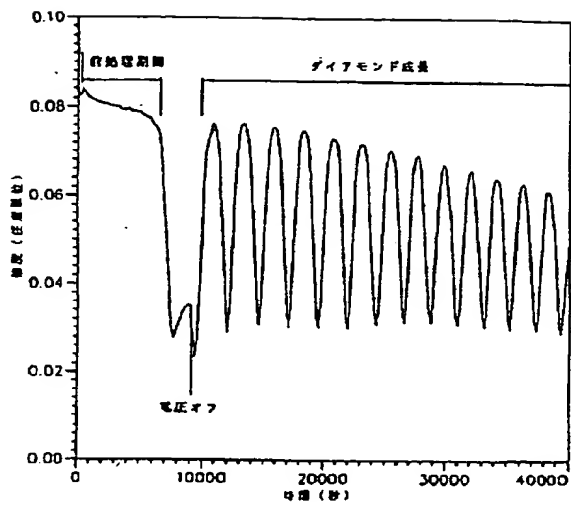


FIG. 2.

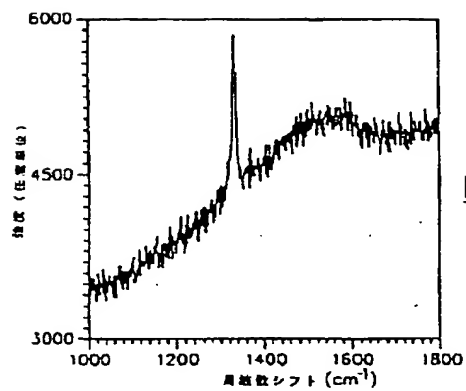


FIG. 3.

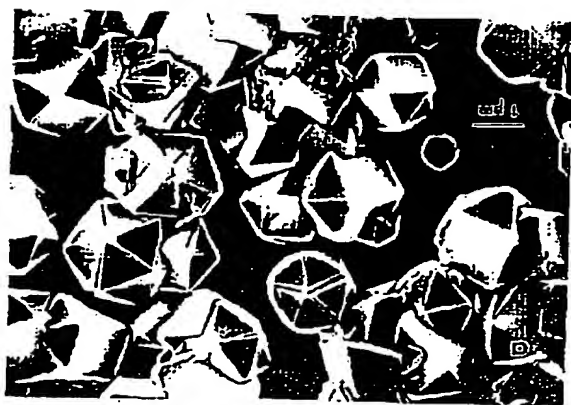


FIG. 4A.
(電束技術)

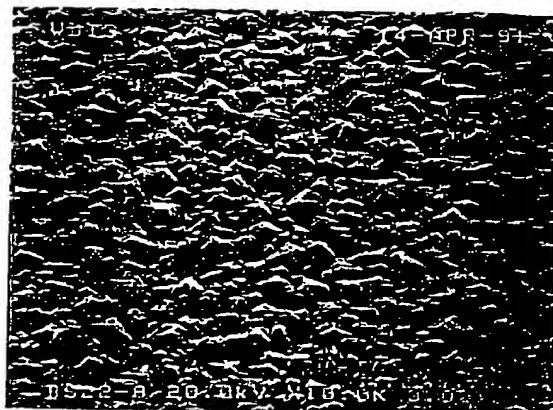


FIG. 4B.

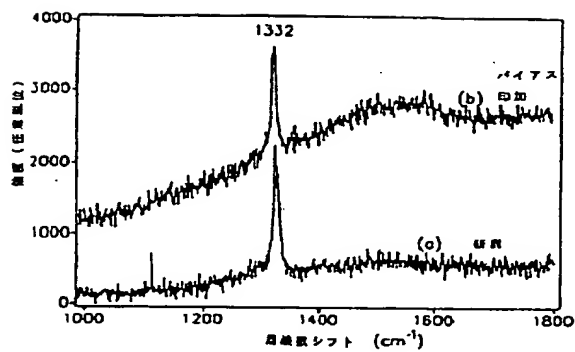


FIG. 5.

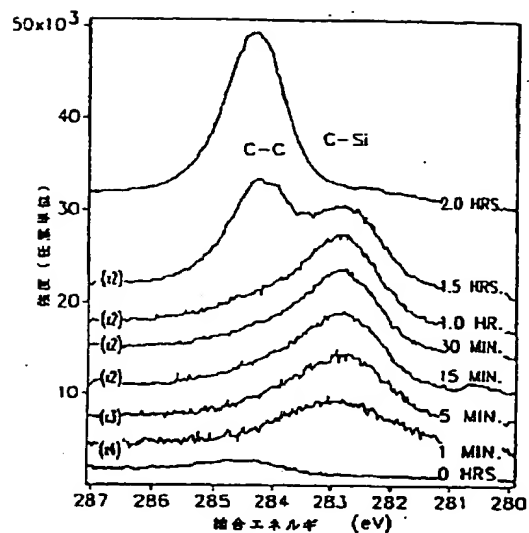


FIG. 6A.

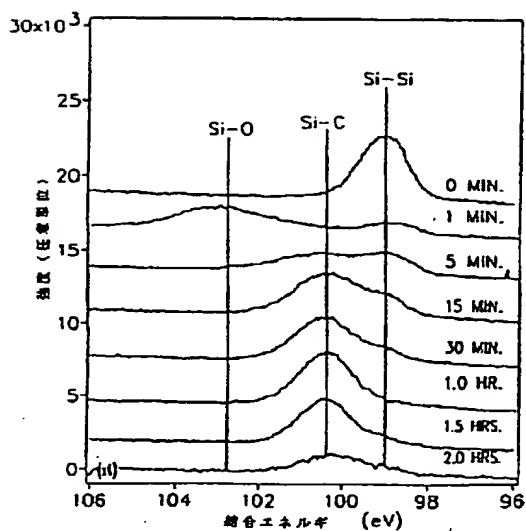


FIG. 6B.

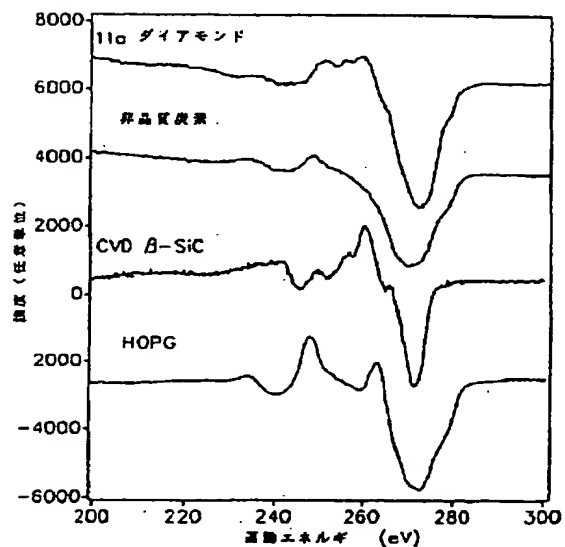


FIG. 7A.

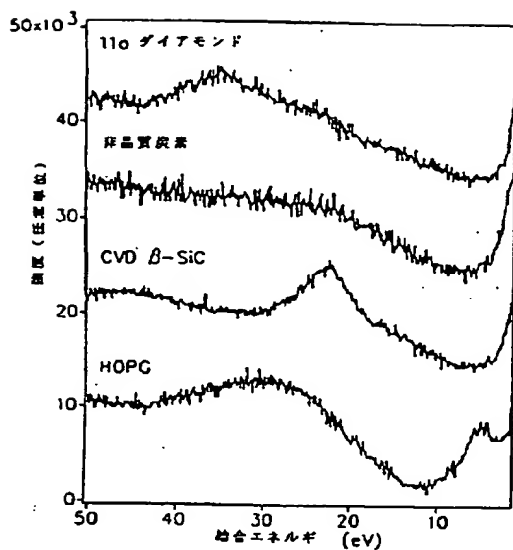


FIG. 7B.

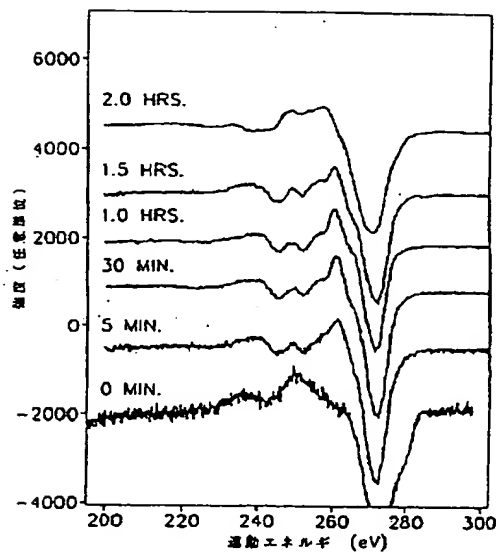


FIG. 8A.

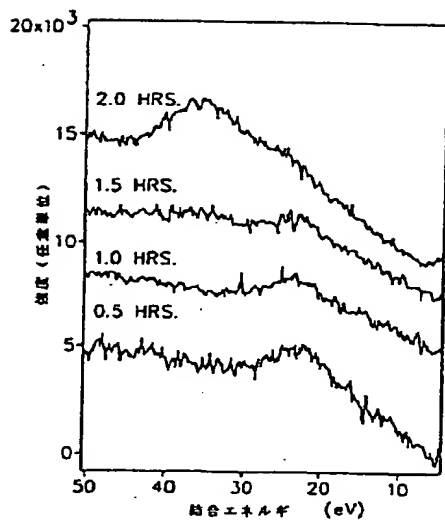


FIG. 8B.

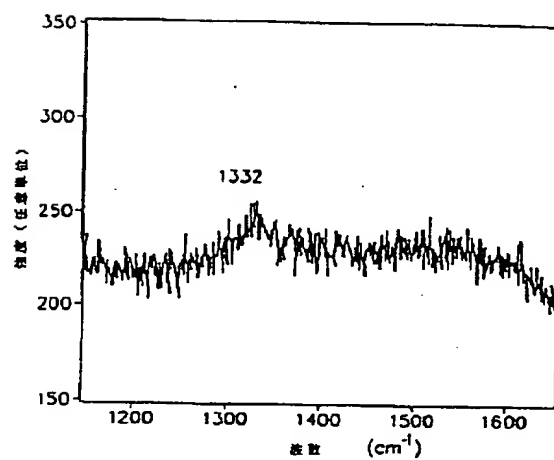


FIG. 9.

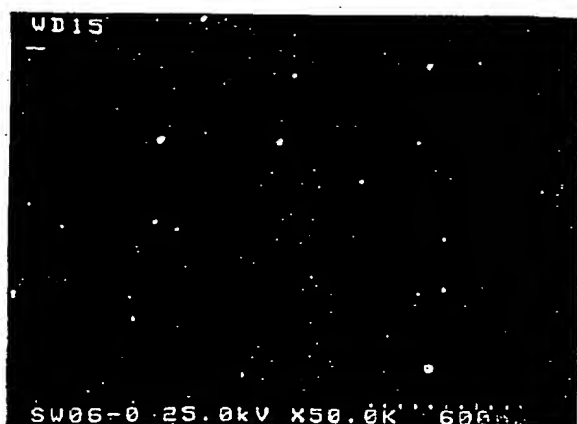


FIG. 10A.

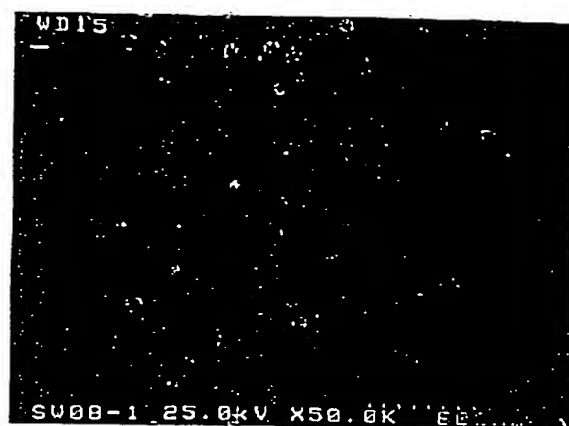


FIG. 10B.

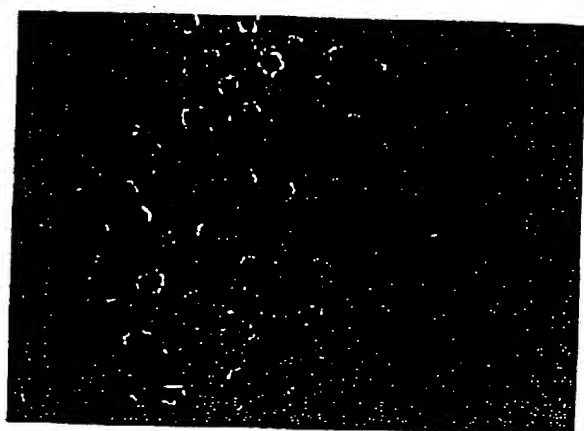


FIG. 10C.

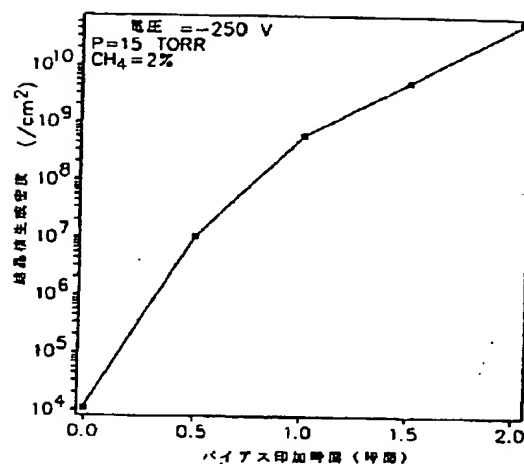


FIG. 11.

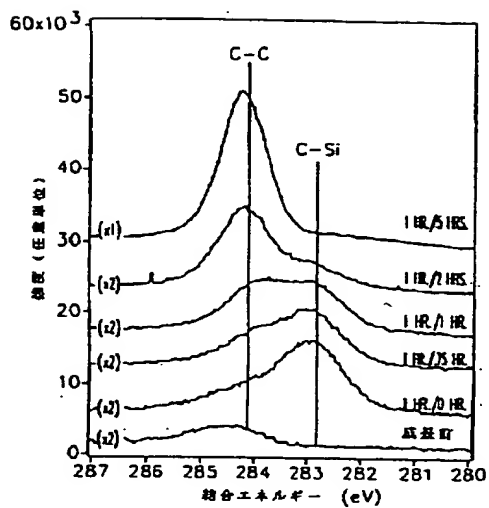


FIG. 12A.

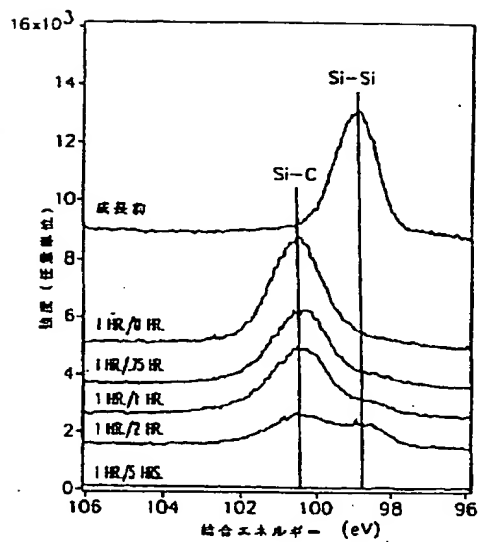


FIG. 12B.

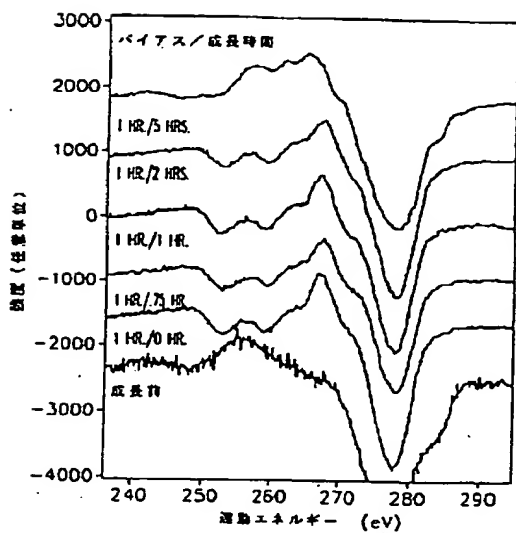


FIG. 13A.

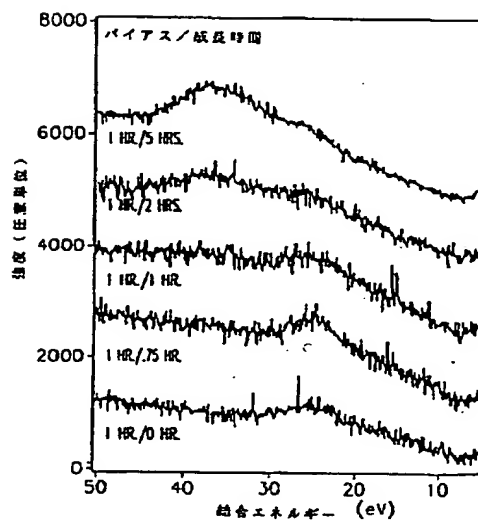


FIG. 13B.

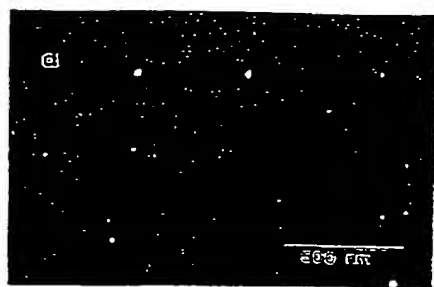


FIG. 14A.



FIG. 14B.



FIG. 15.

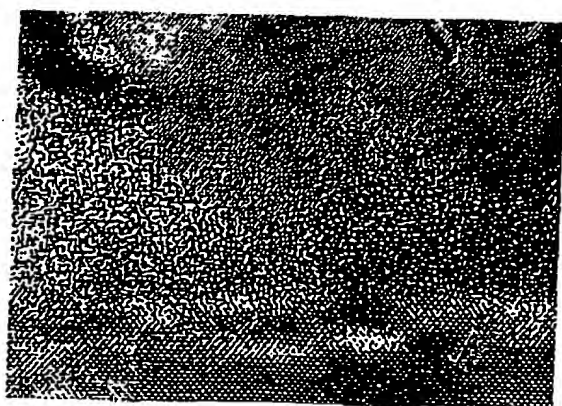


FIG. 16.

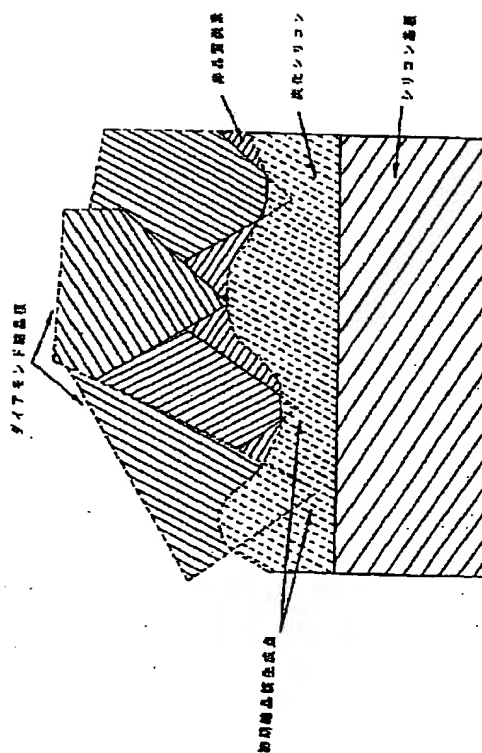


FIG. 17.

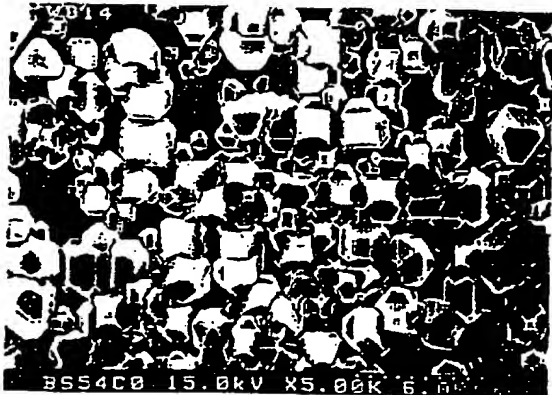


FIG. 19B.

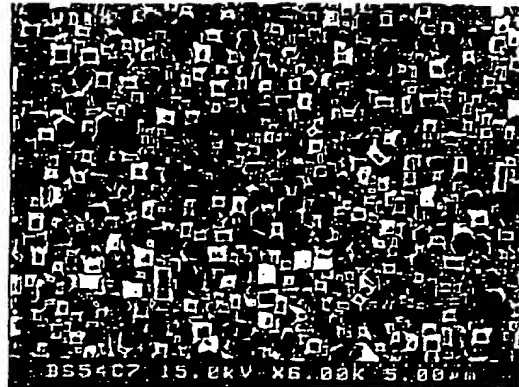


FIG. 19C.

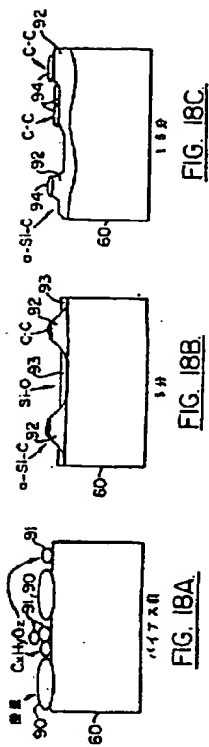


FIG. 18A.

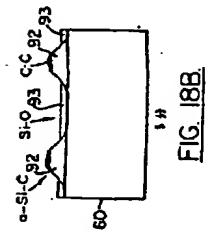


FIG. 18B.

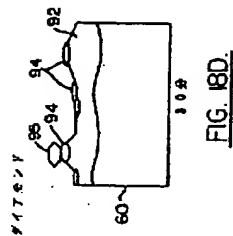


FIG. 18D.

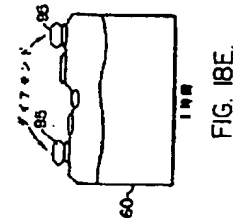


FIG. 18E.

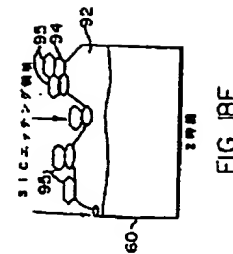


FIG. 18F.



FIG. 19A.

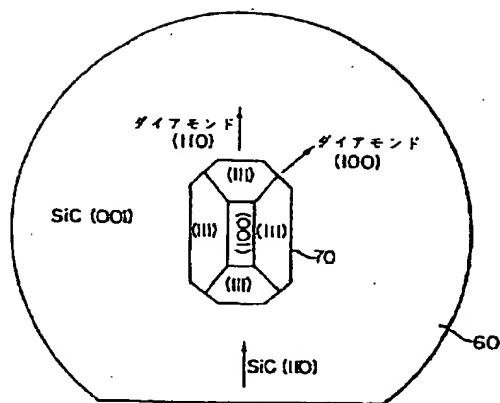


FIG. 20.

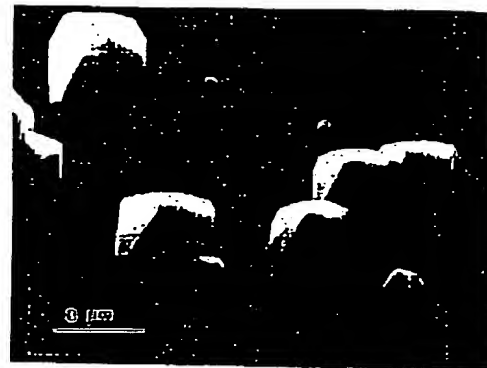


FIG. 21.

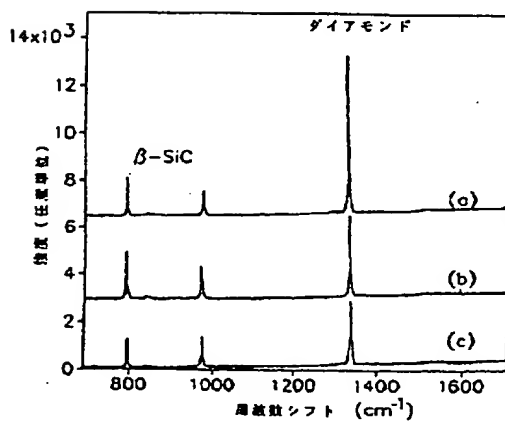


FIG. 22.

修正書の写し（翻訳文）提出書
（特許法第184条の8）

平成6年6月20日

特許庁長官 麻 生 恒 雄

1. 国際公開番号

PCT/US82/11091

2. 発明の名称

ダイヤモンドの化学的気相成長のための結晶核生成の強化

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国, 27695-7003,
ノースカロライナ州, ハーリ, キャンパスボックス7003,
ホラディボール, 103
名 称 ノースカロライナ ステート ユニバーシティ
代表者 ダブリュー・マーク・クロウエル
国 籍 アメリカ合衆国

住 所 アメリカ合衆国, 27699-4100,
ノースカロライナ州, チャペルヒル,
キャンパスボックス4100, バイナムホール, 300
オフィスオブリースーサービシズ
名 称 ザ ユニバーシティ オブ ノースカロライナ アト
チャペルヒル
代表者 ウェイン・アル・ジョーンズ
国 籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都港区大門1丁目14番10号
宮川ビル5階 (〒105)

電話03 (3433) 4221 (代)

氏名 (9015) 弁護士 藤巻 正樹



5. 特許書の提出年月日

1993年4月12日

6. 添付書類の目録

(1) 特許書の写し (紙本文)

1通

ダイヤモンド膜は基板のその中に受け付けるためのそれを介して層面に延びる図11部を含むことが望ましい。このように、ダイヤモンド膜は基板と傾方向に傾倒し基板を覆う。基板ホルダーは、DC、パルス化DC、AC、又はRF電流のようなバイアス手段に電気的に結合される。

装置はまた、基板に印加される電氣的バイアス、マイクロウェーブ電力、ガス流混合物、プラズマを発生させるための圧力、及び基板温度を制御するためのコントローラーを含む。このように、処理パラメーターは前処理の間にダイヤモンド成長プロセスの間に時間的に制御される。

図面の簡単な説明

- 図1Aは、本発明による装置のブロックダイヤグラムである。
図1Bは図1Aに示される基板ホルダーとプラズマの一部の拡大断面図である。
図2は、例1に対応するダイヤモンド成長の間の反周期の干渉サイクルを示すグラフである。
図3は、それぞれ例1に対応するダイヤモンド成長のSEM写真とラマンスペクトラである。
図4Aは、従来技術におけるダイヤモンド堆積に先立ち0.25μmのダイヤモンド粉末で研磨することにより前処理されたシリコン基板のSEM写真である。
図4Bは、例2に対応する本発明の方法により前処理されたシリコン基板のSEM写真である。
図5は、図4Aに示される前処理されたシリコン基板と図4Bに示される研磨された基板とのラマンスペクトラである。
図5Aと5Bは、例3に対応するC-1sとS-1sピーク系列を示す前処理時間の関数としてのXPS分析である。
図7Aと7Bは、例3に対応する単結晶ダイヤモンド、非晶質炭素、単結晶SiC及び高いオーダーの熱分解グラファイト(HOPG)のAESとXPS-EELSである。
図8Aと8Bは、例3に対応する種々のバイアス時間に取り入れたオーグ電子スペクトラとXPS-EELSである。
図9は、例3に対応する2時間のバイアス前処理後のサンプルからのラマン

流れる電流は、15torrで水素ガスの混合ガス中の1重量%のメタンに対して約100mA(約75から125mAの間)であった。前処理の最速時間は約1時間から2時間のようであった。

SEMとラマン分光計の両方が使用され、図4Bと3に示される前処理された膜上に成長したもののダイヤモンドの品質を決定した。示されるダイヤモンド膜は水素混合ガス中の1%のメタンで25torrの圧力で損傷のないシリコン基板上に成長した。全体の流量は1000sccmであり、マイクロウェーブ電力は約750ワットであった。

適当な結晶生成膜を成長させるために要求される時間とイオン電流の間にある関連性があるようである。最終的なダイヤモンド膜表面の粗さを可視的に減らすことにより、60時間までのダイヤモンドの成長のため、受け付けられたままの鏡面仕上げされたシリコン基板上にダイヤモンド膜が成長している間LR1分所が実行されることを前処理方法は可能とした。

例2

この例では、図1Aと1Bに示されるそれと同様の処理装置が使用され、前処理されたシリコン基板上にダイヤモンド膜を成長させた。図4Bは本発明により前処理され、その上にダイヤモンド膜が成長する基板を示している。基板はグラウンド電位に関して-250Vに電気的にバイアスされ、1時間2%メタン含有水素プラズマ中に浸された。全体の流量は1000sccmであり、正味のマイクロウェーブ電力は600ワットに維持され、圧力は15torrであった。このように前処理された基板には従来のCVD技術を用いて5時間成長が行われた。

比較して、図4Aは従来例のように0.25μmのダイヤモンドペーストで研磨され、5時間同様に成長が行われる基板を示す。研磨されたあるいは前処理されたシリコン基板の両方(a)と(b)に対するラマンスペクトラが図5に示されている。前処理されたサンプルから観察されたより小さいダイヤモンドピーク(1332cm⁻¹)とより大きなバックグラウンドはより高密度の結晶核とより大きな粒子境界線をもった膜を示している。

前処理された基板は前処理時間の長さに依存して10¹⁰/cm²までの結晶核密度を有することが分かった。これは、研磨された基板での密度10⁹/cm²と、

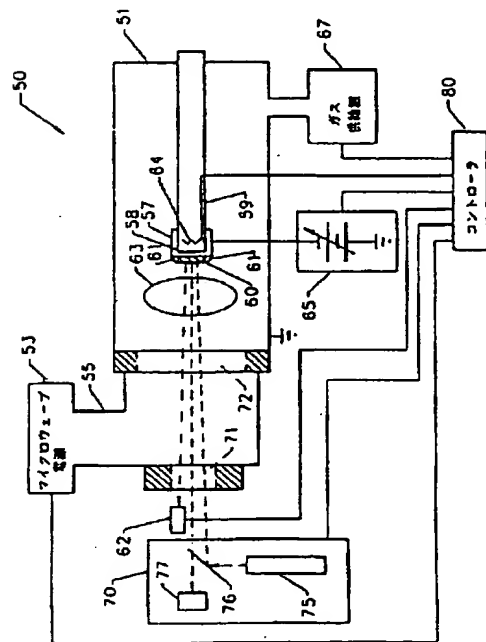


FIG. 1A.

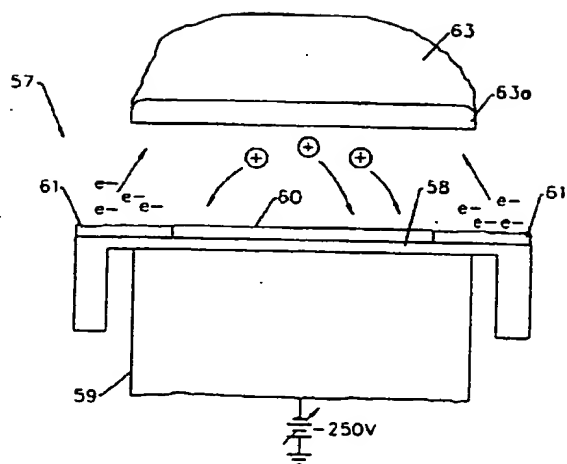


FIG. 1B.

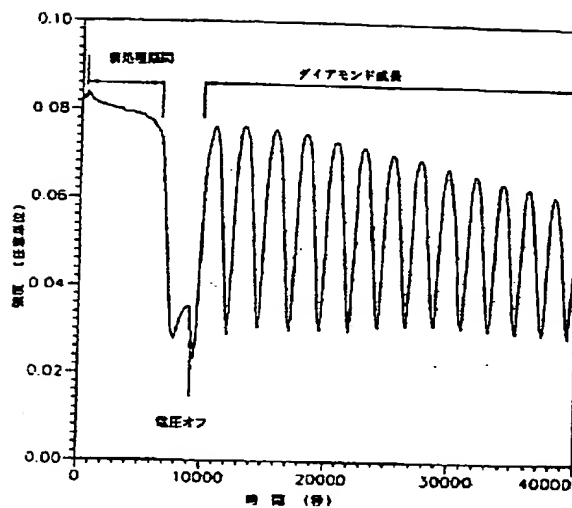


FIG. 2.

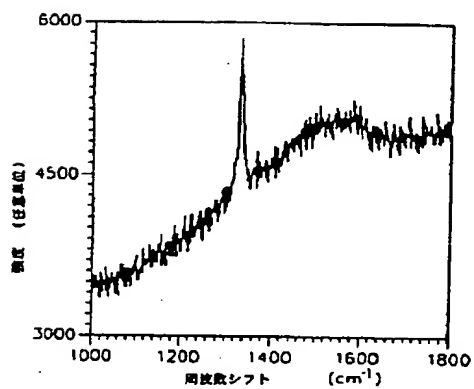


FIG. 3.

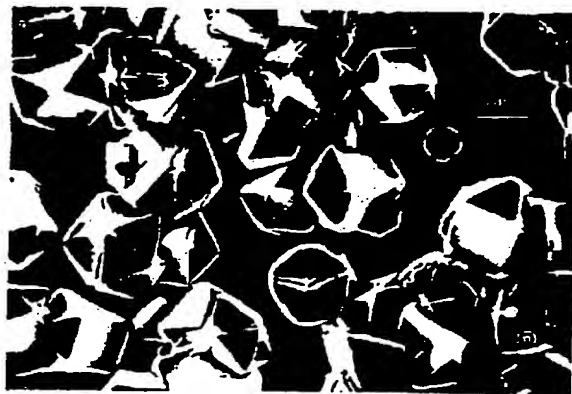


FIG. 4A.
(従来技術)



FIG. 4B.

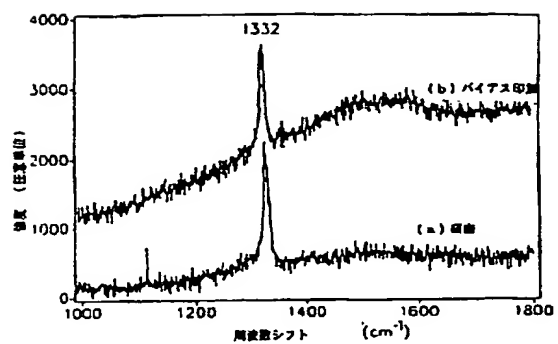


FIG. 5.

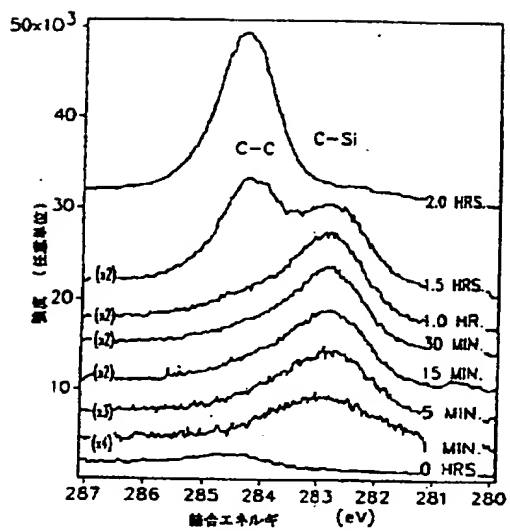


FIG. 6A.

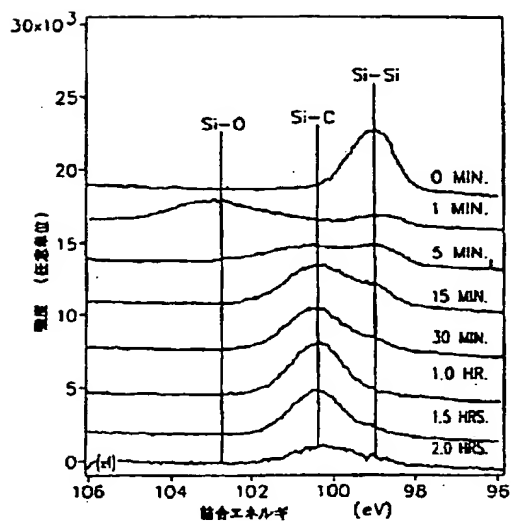


FIG. 6B.

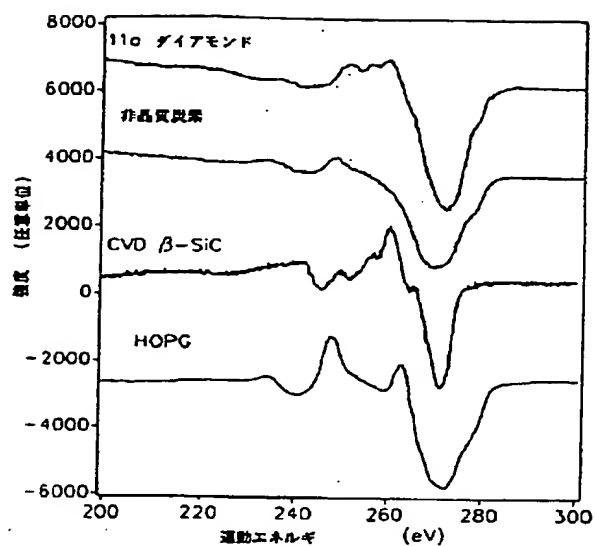


FIG. 7A.

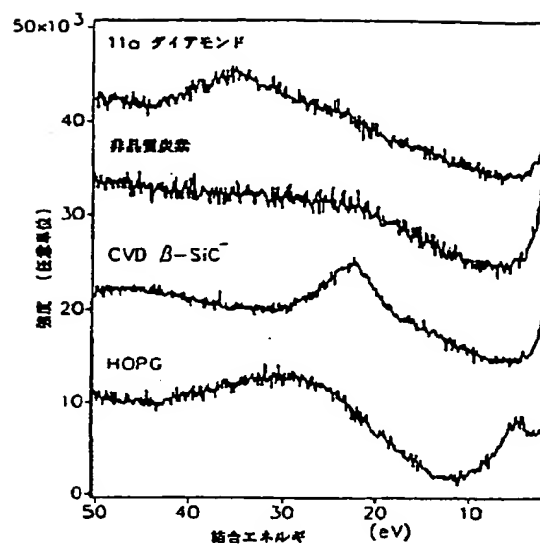


FIG. 7B.

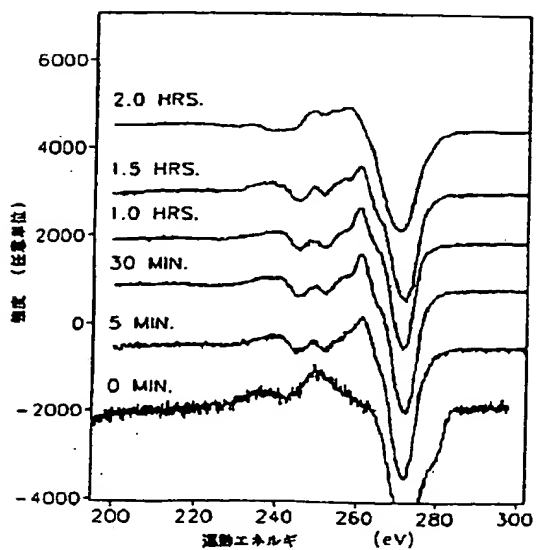


FIG. 8A.

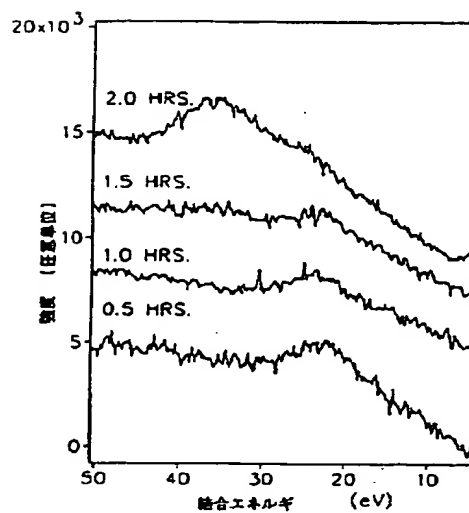


FIG. 8B.

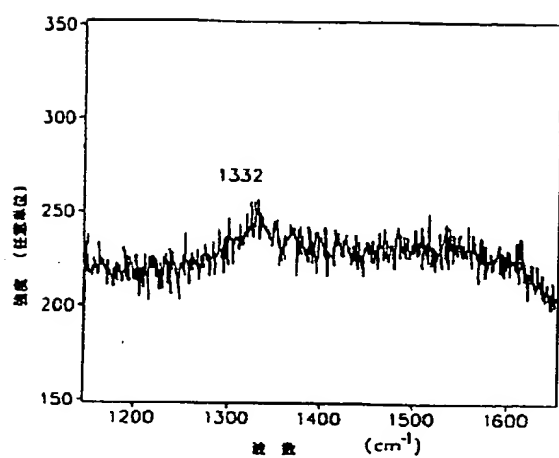


FIG. 9.

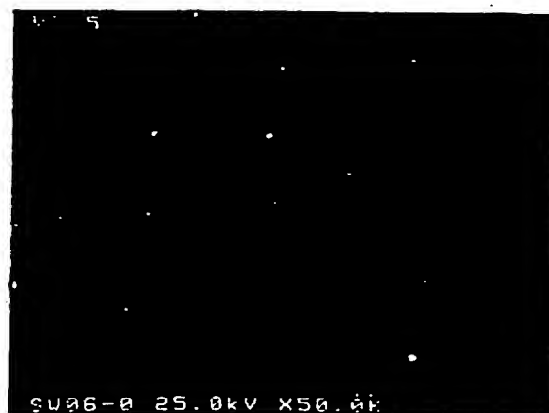


FIG. 10A.

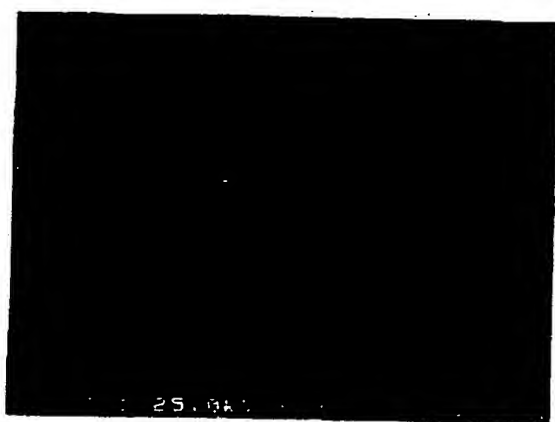


FIG. 10B.

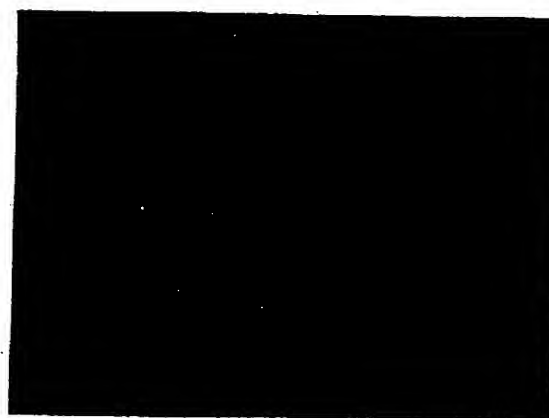


FIG. 10C.

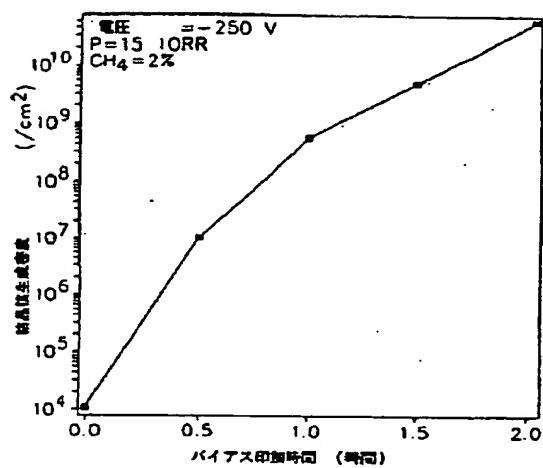


FIG. 11.

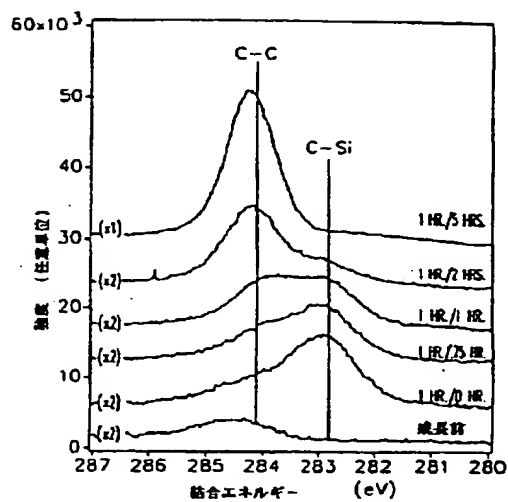


FIG. 12A.

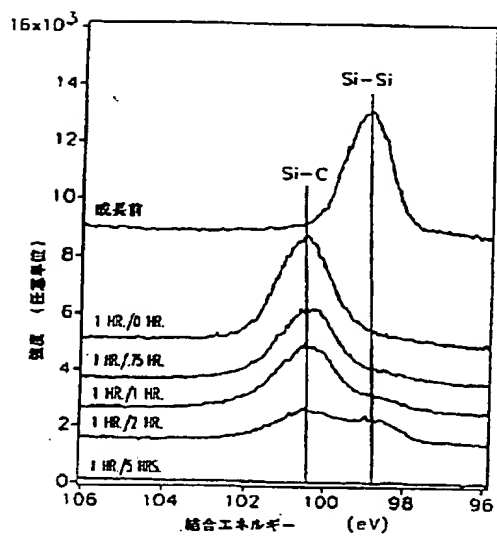


FIG. 12B.

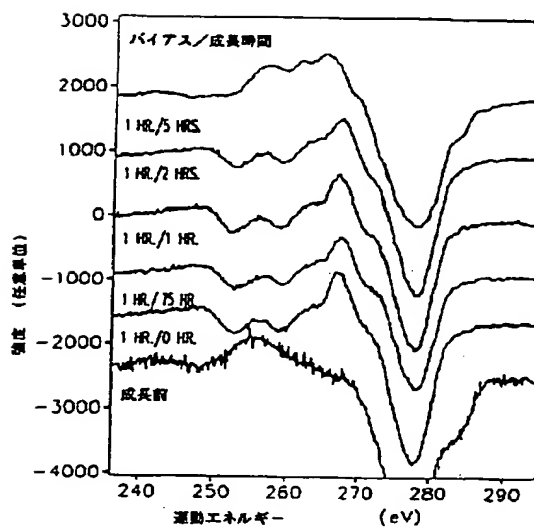


FIG. 13A.

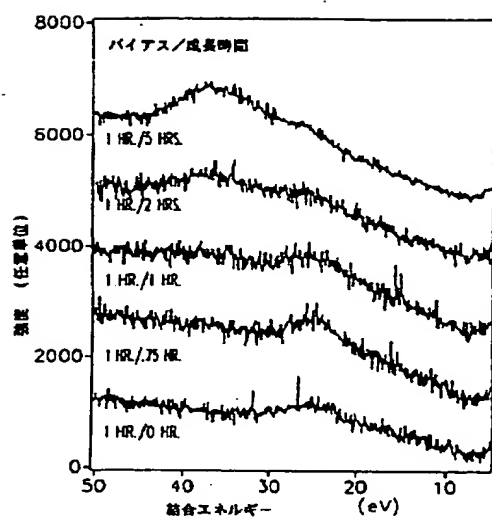


FIG. 13B.

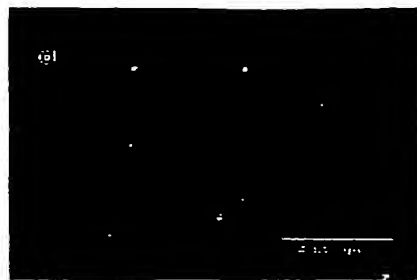


FIG. 14A.

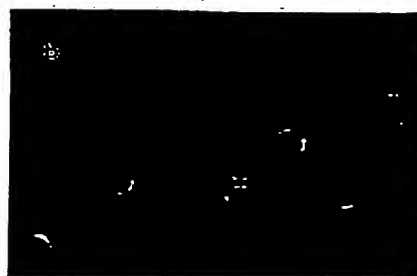


FIG. 14B.



FIG. 15.

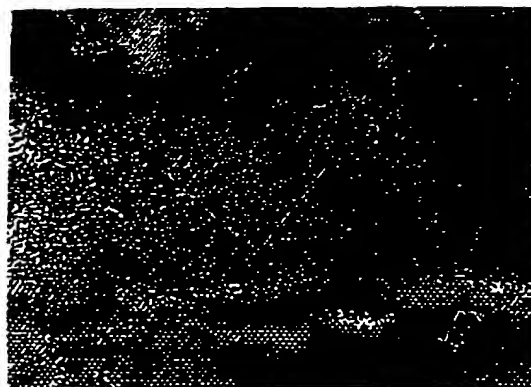


FIG. 16.

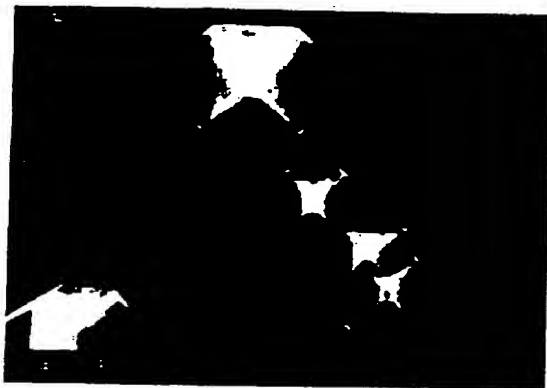


FIG. 19A

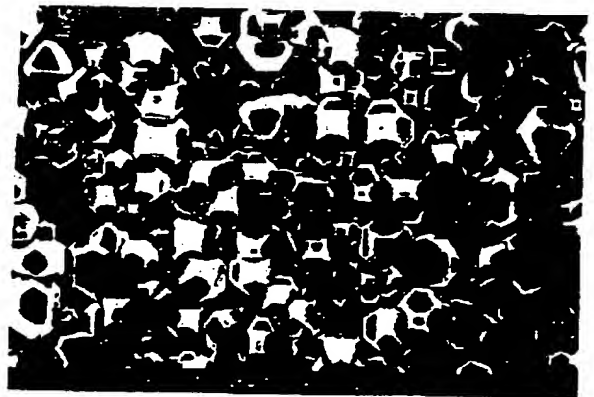


FIG. 19B

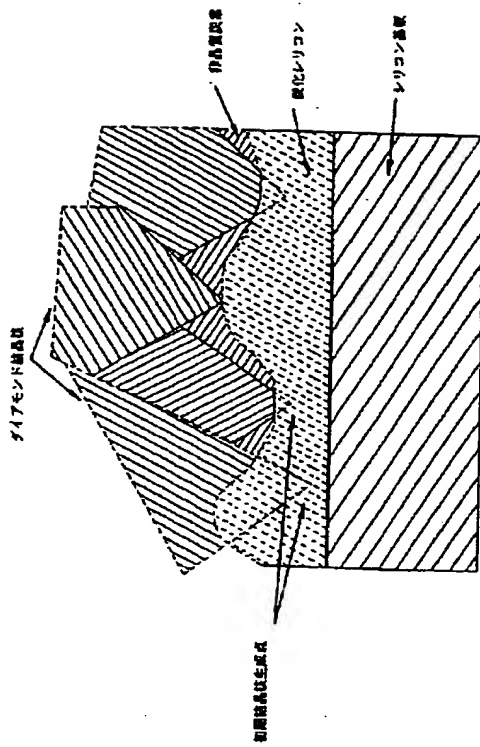


FIG. 17

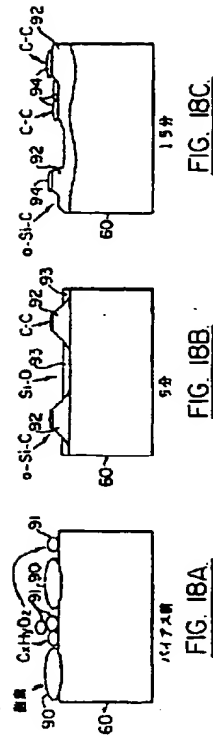


FIG. 18C

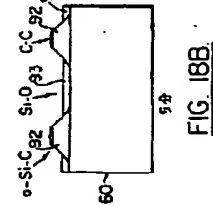


FIG. 18B

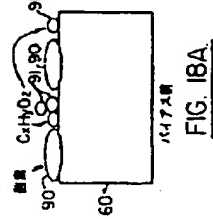


FIG. 18A

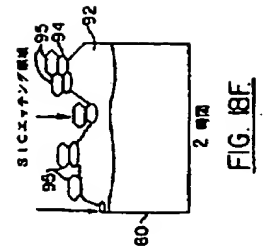


FIG. 18F

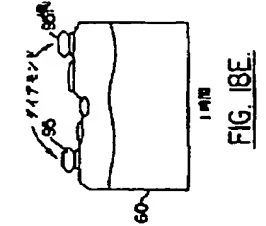


FIG. 18E

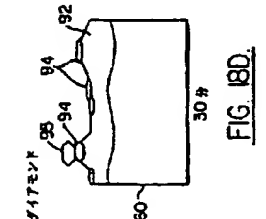


FIG. 18D

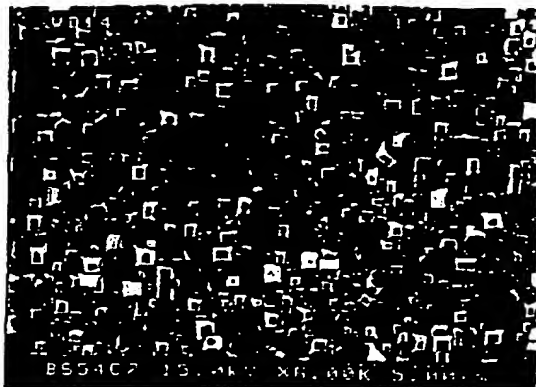


FIG. 19C.

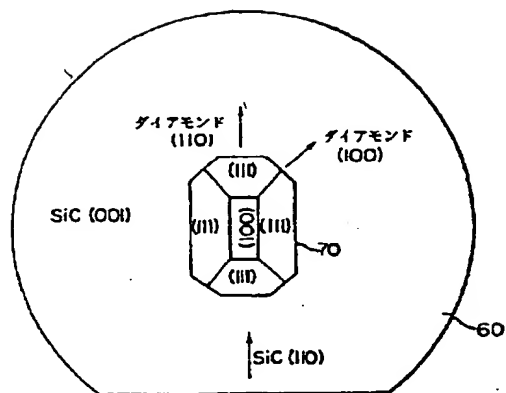


FIG. 20.



FIG. 21.

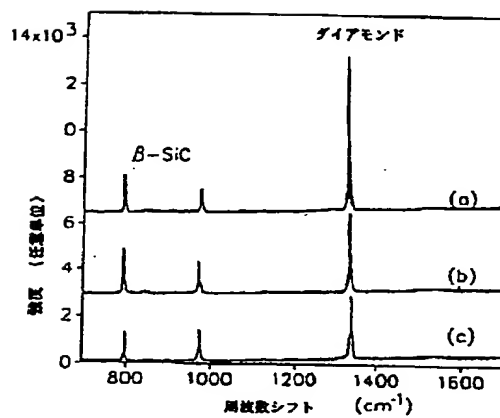


FIG. 22.

國際調查報告

PCT/US 92/11091

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ³ C 23 C 16/26		
2. FIELD OF SEARCHING		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
A	EP. A1. 0 413 394 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 08/01/1991 (29.02.91) abstract: claims 1-17.	1-45
A	EP. A2. 0 297 843 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 04 January 1989 (04.01.89) abstract: fig. 2; claims 1-10.	1-45
A	GB. A. 1 740 114 (STC PLC) 24 July 1991 (24.07.91) abstract: fig. 1; claims 1-9.	1-45
A	EP. A1. 0 012 788 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) 29 July 1991 (29.07.91).	1-45

PCT/US 92/11091

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ³ C 23 C 16/26		
2. FIELD OF SEARCHING		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
A	abstract: fig. 1; claims 1-28. EP. A2. 0 157 212 (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 09 October 1985 (09.10.85) abstract: fig. 1; claims 1-10.	1-45

ANHANG

See International Research Report under the International Patent Application No.

ANNEX

See the International Search Report to the International Patent Application No.

ANNEXE

See l'annexe de recherche internationale relative à la demande de brevet internationale.

PCT/US 92/11091 ONE 47026

In Annex B are listed the following:
 1. The International Search Report
 2. The International Patent Application
 3. The International Patent Application
 4. The International Patent Application
 5. The International Patent Application
 6. The International Patent Application
 7. The International Patent Application
 8. The International Patent Application
 9. The International Patent Application
 10. The International Patent Application
 11. The International Patent Application
 12. The International Patent Application
 13. The International Patent Application
 14. The International Patent Application
 15. The International Patent Application
 16. The International Patent Application
 17. The International Patent Application
 18. The International Patent Application
 19. The International Patent Application
 20. The International Patent Application
 21. The International Patent Application
 22. The International Patent Application
 23. The International Patent Application
 24. The International Patent Application
 25. The International Patent Application
 26. The International Patent Application
 27. The International Patent Application
 28. The International Patent Application
 29. The International Patent Application
 30. The International Patent Application
 31. The International Patent Application
 32. The International Patent Application
 33. The International Patent Application
 34. The International Patent Application
 35. The International Patent Application
 36. The International Patent Application
 37. The International Patent Application
 38. The International Patent Application
 39. The International Patent Application
 40. The International Patent Application
 41. The International Patent Application
 42. The International Patent Application
 43. The International Patent Application
 44. The International Patent Application
 45. The International Patent Application
 46. The International Patent Application
 47. The International Patent Application
 48. The International Patent Application
 49. The International Patent Application
 50. The International Patent Application
 51. The International Patent Application
 52. The International Patent Application
 53. The International Patent Application
 54. The International Patent Application
 55. The International Patent Application
 56. The International Patent Application
 57. The International Patent Application
 58. The International Patent Application
 59. The International Patent Application
 60. The International Patent Application
 61. The International Patent Application
 62. The International Patent Application
 63. The International Patent Application
 64. The International Patent Application
 65. The International Patent Application
 66. The International Patent Application
 67. The International Patent Application
 68. The International Patent Application
 69. The International Patent Application
 70. The International Patent Application
 71. The International Patent Application
 72. The International Patent Application
 73. The International Patent Application
 74. The International Patent Application
 75. The International Patent Application
 76. The International Patent Application
 77. The International Patent Application
 78. The International Patent Application
 79. The International Patent Application
 80. The International Patent Application
 81. The International Patent Application
 82. The International Patent Application
 83. The International Patent Application
 84. The International Patent Application
 85. The International Patent Application
 86. The International Patent Application
 87. The International Patent Application
 88. The International Patent Application
 89. The International Patent Application
 90. The International Patent Application
 91. The International Patent Application
 92. The International Patent Application
 93. The International Patent Application
 94. The International Patent Application
 95. The International Patent Application
 96. The International Patent Application
 97. The International Patent Application
 98. The International Patent Application
 99. The International Patent Application
 100. The International Patent Application

This annex lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The Office is not responsible for these references except as given under the heading of "References".

La présente annexe énumère les membres de la famille de brevets relatifs au document de brevets cité dans le rapport de recherche internationale. Les références données sous cette rubrique ne sont données qu'à titre indicatif.

Inventor(s) Erfinder(in)	Date of Publication Publikations- datum	Patent No. Patentnummer	Patent No. Patentnummer	Date of Publication Publikations- datum
EP A1 417294	20-02-91	DE A1 3927114	JP A2 5141188	21-02-91
EP AC 297845	04-01-89	US A 4,800,223	US A 4,800,223	17-08-91
EP A 2240114	20-07-91	US A 4,800,223	US A 4,800,223	17-08-91
EP A1 12788	20-07-91	US A 4,800,223	US A 4,800,223	17-08-91
EP A2 157212	09-10-85	US A 4,800,223	US A 4,800,223	17-08-91

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, UA

(72) 発明者 ストナー, ブライアン・アール
アメリカ合衆国, 27603, ノースカロライナ州, ローリ, ブロードオークスプレイス, 2659

(72) 発明者 グラス, ジェフリー・ティ
アメリカ合衆国, 27502, ノースカロライナ州, アベックス, ワンストローウェイ, 8401

(72) 発明者 フック, ウィリアム・エム
アメリカ合衆国, 27514, ノースカロライナ州, チャペルヒル, レイクショアドライブ, 401

(72) 発明者 ウィリアムス, ブラッドリー・アール
アメリカ合衆国, 43085, オハイオ州, ワーシントン, ライリーアベニュー, 544